SÉRIE A, N° 3426.
N° D'ORDRE : 4298.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MARIE-PAULE SIMONNIN

1re *THÈSE.* — RÉALISATION ET ÉTUDE D'UNE CATHODE DE MERCURE DE SURFACE CONSTANTE ET RENOUVELÉE.

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 Mai 1960 devant la Commission d'examen.

M. CHAUDRON, *Président.*
Mlle QUINTIN, } *Examinateurs.*
M. LUCAS. }

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

1960

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549219_0041

Série A, nº 3426.
Nº d'ordre : 4298.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marie-Paule SIMONNIN

1re *THÈSE.* — RÉALISATION ET ÉTUDE D'UNE CATHODE DE MERCURE DE SURFACE CONSTANTE ET RENOUVELÉE.

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 Mai 1960 devant la Commission d'examen.

M. CHAUDRON, *Président.*
Mlle QUINTIN, M. LUCAS. } *Examinateurs.*

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, rue Fulbert, 9

1960

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
PLANTEFOL	T	Botanique.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
P. DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) Orsay.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
M. MORAND	T	Enseignement de Physique.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie-Physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Génétique.
GRIVET	T	Radioélectricité.
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffr. électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
M. PRUVOST	T	Géologie.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie.
J.-P. MATHIEU	T	Physique (option) (Orsay).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
GUINIER	T	Physique des solides.
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation.
BRELOT	T	Calcul différentiel.
NORMANT	T	Synthèse organique.
BÉNARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale.
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
Mlle LE BRETON ...	T	Physiologie générale.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Mathématiques générales.
DEVILLERS		Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie Algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.G.P.).
PISOT	T	Technique mathématique de la Physique.
E. ROCH	T	Géologie.
SCHATZMANN		Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER		Physique (M.G.P.).
RIZET		Génétique.
ROUTHIER.....		Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T	Relativité.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
BRUSSET		Chimie minérale.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies.
Mme CHAIX		Chimie biologique.
Mme HUREL-PY ...		Biologie végétale (P.C.B.).
PIAUX		Chimie (M.P.C.).
BRUN		Mécan. expér. des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
Mme DUBREIL	T	Mathématiques.
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique (Orsay).
J. E. DUBOIS	T	Chimie organique.
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).
A. MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).
OLMER	T	Énergétique générale.
ROUAULT	T	Physique générale.
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ		Chimie physique.
BROSSEL		Physique atomique.
BUSER		Physiologie comparée.
CAMUS		Physiologie végétale (3e Cycle).
CASTAING		Physique générale.
CURIEN		Minéralogie et Cristallographie.
MOYSE		Physiologie végétale (Orsay).
PANNETIER		Chimie (S.P.C.N.).
POSSOMPES		Zoologie.
PULLMANN		Chimie théorique.
TEILLAC		Physique nucléaire et Radioactivité.
TONNELAT		Biologie physico-chimique.
VILLE	T	Économétrie.
WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
DODÉ	T	Chimie (S.P.C.N.) Orsay.
FREYMANN	T	Physique générale.
GUINOCHET	T	Biologie végétale (Orsay).
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
Mlle JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).
CHEVALLEY	T	Géométrie Algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Électronique.
CHAPELLE	T	Physique (M.P.C.) Orsay.
DELANGE	T	Mathématiques Orsay.
DENY	T	Mathématiques (M.G.P.).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
G. LUCAS	T	Géologie.
ALLARD		Chimie Physique.
BERTHELLOT		Phys. Nucl. et Radioactivité.
BRICARD.....		Météorologie et Phys. de l'atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD		Psycho-Physiol.
FRIEDEL.....		Physique des Solides.
M. JULIA		Étude des Molécules organiques complexes.
LENDER		Biol. Animale (S.P.C.N.) Orsay.
MAGAT		Physico-chimie des Rayonnements.
Mlle QUINTIN		Électrochimie.
MONOT	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physiologie animale.
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
HAISSINSKY	T	Radiochimie.

Secrétaire général.... C. MONIER

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Électrochimie de la Faculté des Sciences de Paris, à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, sous la direction de Mlle Quintin, Professeur à la Faculté des Sciences, qui a guidé mon travail, et à qui j'exprime ma profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier également M. le Professeur G. Chaudron, Membre de l'Institut, de l'intérêt qu'il a bien voulu me témoigner.

REALISATION ET ÉTUDE D'UNE CATHODE DE MERCURE DE SURFACE CONSTANTE ET RENOUVELÉE

I. — INTRODUCTION

La polarographie mise au point vers 1920 par J. Heyrovsky [1], est basée sur l'interprétation des courbes tension-courant obtenues par électrolyse d'une solution contenant des substances réductibles ou oxydables, entre une électrode impolarisable ou électrode de référence, et une électrode polarisable de très petite surface.

L'électrode polarisable la plus couramment utilisée est une électrode à goutte de mercure, constituée par des gouttelettes de mercure s'échappant d'un fin capillaire. Le renouvellement périodique de la surface de l'électrode assure l'élimination de la substance déposée, ce qui permet d'obtenir des courbes parfaitement reproductibles.

Lorsque l'on fait croître progressivement la tension appliquée entre les deux électrodes, on constate que l'intensité qui traverse le circuit ne croît d'abord que très lentement jusqu'à la tension de décomposition de l'électrolyte : c'est le courant résiduel. Puis le courant augmente rapidement avec la tension appliquée, phénomène correspondant à la décharge des ions. Enfin, le courant atteint une valeur limite due à l'appauvrissement de la solution au voisinage de l'électrode : c'est le courant limite.

Si la solution à analyser contient un grand excès d'un sel ne participant pas à la réaction à l'électrode, dit sel indifférent, le nombre de transport des ions réductibles ou oxydables est pratiquement nul. Dans ces conditions, le courant limite est un courant de diffusion.

Ilkovic [2], a montré par application de la loi de Fick, que la valeur moyenne du courant de diffusion est donnée par :

$$i_d = 607\ n.D^{1/2}.C.m^{2/3}.t^{1/6}$$

n : nombre d'électrons mis en jeu par la réaction à l'électrode.
D : coefficient de diffusion de l'ion considéré en cm^2 /sec.
C : concentration de l'ion en mol/cm^3.
m : poids de mercure s'échappant du capillaire, en en g/s.
t : temps de vie d'une goutte, en secondes.

Cette équation montre que le courant de diffusion dépend des caractéristiques géométriques du capillaire [3], et est proportionnel :

— à la concentration de l'ion étudié [4],
— à la racine carrée du coefficient de diffusion de cet ion [5].

Dans le cas de la réduction d'un ion non complexe en un métal soluble dans le mercure, Heyrovsky et Ilkovic [6] ont montré que l'équation de la vague polarographique peut être écrite sous la forme :

$$E = E_a^0 + \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} a_{Hg} - \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \frac{f_a k_s}{f_s k_a} - \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \frac{i}{i_d - i}$$

E : potentiel de l'électrode à goutte en chaque point de la vague.
i : intensité du courant correspondant à chaque valeur de E.
i_d : intensité du courant limite de diffusion.
E_a^0 : potentiel standard de l'amalgame formé.
a_{Hg} : activité du mercure dans l'amalgame formé, voisin de l'unité.
f_a : coefficient d'activité du métal dans l'amalgame.
f_s : coefficient d'activité des ions dans le solution.
k_a, k_s : constantes de proportionnalité.

Le milieu de la vague, défini par $i = i_d/2$, est un point d'inflexion. Le potentiel correspondant, appelé potentiel de demi-vague a pour expression :

$$E_{1/2} = E_a^0 - \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \frac{f_a k_s}{f_s k_a}$$

Le potentiel de demi-palier est indépendant de la concentration de l'ion déchargé [7] : il est caractéristique de cet ion.

Une courbe polarographique permet donc d'analyser rapidement une solution : qualitativement à l'aide des potentiels de demi-palier, quantitativement par la détermination du courant limite.

Étant donné ses avantages, la polarographie est devenue rapidement une méthode analytique très employée. Elle présente cependant certaines difficultés qui, si elles peuvent être éliminées au point de vue pratique, rendent complexe l'approche de certains problèmes.

Ces difficultés sont de plusieurs natures. On peut citer notamment :

— l'apparition de maxima [8] sur les polarogrammes fournis par de nombreux ions, phénomène qui nécessite l'adjonction d'un suppresseur de maximum dans de nombreuses solutions [9].

— l'intervention des phénomènes électrocapillaires sur le temps de formation de la goutte, car le mercure contenu dans le capillaire est polarisé [2, 5].

— la variation continuelle et périodique de la surface de l'électrode au cours du temps. Il est donc difficile de connaître cette surface à un instant donné.

Les recherches en polarographie sont nombreuses, elles se rapportent en général à deux problèmes principaux : les unes tendent à approfondir le mécanisme de décharge des ions, soit par l'étude des processus irréversibles, soit par l'étude de l'interphase métal/solution. Les autres ont un but plus directement analytique, soit qu'elles cherchent une méthode capable de réaliser des dosages présentant des difficultés variées, soit qu'elles tendent à améliorer la sensibilité de ces dosages.

Ces raisons ont conduit un certain nombre de chercheurs à essayer de remplacer l'électrode à goutte par d'autres électrodes conciliant certains des avantages de cette dernière, mais jouissant d'autres qualités : surface supérieure à celle d'une goutte, surface constante au cours du temps.

Le renouvellement de la surface de l'électrode est parfois remplacé par l'agitation de l'électrode ou de la solution.

Les différentes électrodes proposées peuvent être classées dans les principaux types suivants :

I. — Electrodes stationnaires en solution non agitée.

Ce sont généralement des microélectrodes en platine. Elles peuvent fournir des courants limites proportionnels à la concentration de l'ion étudié [10] à condition d'opérer avec beaucoup de précautions [11]. L'intensité limite de diffusion est inversement proportionnelle à l'épaisseur effective de la couche de diffusion, l, et permet donc la détermination de cette épaisseur :

$$i_d = \frac{AD}{l} n.F.C.$$

A désignant la surface de l'électrode.

II. — Electrodes agitées en solution non agitée.

a) *Microélectrode de platine vibrante.*

Harris et Lindsey [12] ont imaginé de faire vibrer une microélectrode de platine, soit à fréquence constante en faisant varier l'amplitude de la vibration, soit à amplitude constante en faisant varier la fréquence de vibration. Ces deux processus tendent à augmenter la vitesse moyenne de déplacement de l'électrode.

Le courant limite de diffusion croît linéairement avec cette vitesse, puis devient indépendant d'une augmentation de cette vitesse pour les valeurs supérieures à 16 cm/sec. La vibration de l'électrode aurait donc pour effet [13] de diminuer l'épaisseur effective de la couche de diffusion, cette épaisseur tendant vers une limite.

Selon d'autres auteurs [14] le courant limite, à fréquence constante, serait proportionnel à la puissance 0,5 de l'amplitude de vibration.

b) *Microélectrode de platine tournante.*

L'électrode de platine tournante fournit des courants limites proportionnels à la concentration de l'ion étudié [15]. Principalement utilisée en ampérométrie, cette électrode est d'un emploi restreint car délicat : elle est très sensible aux traces d'oxygène dissous dans la solution [16], et le courant limite varie beaucoup avec la concentration de l'électrolyte de base, et avec la vitesse de rotation v de l'électrode : selon certains auteurs c'est $v^{0,60}$ [17], $v^{0,80}$ [18], $v^{0,85}$ [19] qui intervient. Pour d'autres, le courant limite devient constant à partir d'une certaine vitesse de rotation [20].

Selon une école japonaise, [21], il y aurait un domaine de vitesse de rotation où l'intensité est instable et non reproductible, et ce domaine dépendrait de la forme de l'électrode utilisée. Pour les vitesses de rotation inférieures à ce domaine, le courant limite serait proportionnel à $v^{1/4}$ et $D^{4/3}$. Pour les vitesses de rotation supérieures à ce domaine, le courant limite serait proportionnel à $v^{1/3}$ et $D^{2/3}$.

Selon Booman [22], si la solution n'est pas agitée par le tube portant l'électrode, mais seulement par l'électrode elle-même, le courant limite est proportionnel à $D^{0,7}$ et $v^{0,5}$.

Les problèmes posés par une électrode tournante sont donc complexes : l'hypothèse d'une couche de diffusion stagnante est incorrecte, car diffusion et convection contribuent toutes deux au courant, qui dépend donc aussi bien du coefficient de diffusion que des conditions hydrodynamiques [23].

c) *Électrode d'argent amalgamé tournante.*

Une électrode d'argent est amalgamée par simple immersion dans le mercure pendant quelques minutes, et utilisée comme électrode tournante, la vitesse de rotation étant de 830 t/mn [24].

Cette électrode présente peu d'intérêt, car d'une part les métaux déchargés ne sont pas éliminés, d'autre part la surtension de l'hydrogène étant faible sur l'amalgame d'argent, cette électrode ne peut être utilisée que sur une échelle restreinte de potentiel.

d) *Électrode tournante en mercure.*

Cette électrode ([25]) est constituée par une petite quantité de mercure (0,1 cm^3) placée dans un récipient en bakélite tournant à une vitesse comprise entre 200 et 1 800 t/mn. Elle est placée dans un récipient de 200 cm^3 servant de cellule d'électrolyse, et la bakélite est percée de huit gros trous permettant la circulation de la solution.

Cette électrode est 200 fois plus sensible qu'une électrode à goutte, car elle présente une surface supérieure (1 cm^2 au lieu de 0,02 cm^2), la vitesse de diffusion est plus grande; de plus l'épaisseur effective de la couche de diffusion serait 4 fois plus faible que dans le cas d'une électrode à goutte (0,010 cm au lieu de 0,042 cm).

Mais la surface de l'électrode n'étant pas renouvelée, la polarisation augmente avec le temps d'électrolyse, par augmentation de la concentration de l'amalgame formé : à potentiel constant, l'intensité diminue en fonction du temps, et le potentiel de demi-palier dépend de la vitesse de variation de la tension appliquée.

III. — Electrode fixe en solution agitée.

Cette électrode est formée par une colonne de mercure contenue dans un tube vertical de petit diamètre ([26]). La solution est agitée par la rotation d'un tube de verre dont le diamètre intérieur est supérieur au précédent, de telle sorte que l'agitateur peut entourer l'électrode sur une petite hauteur.

Elle présente plusieurs avantages : absence de maxima, courant résiduel très faible, et courants de diffusion plus grands qu'avec une électrode à goutte. Ce courant de diffusion varie avec le diamètre de l'agitateur, avec la hauteur commune à l'électrode et à l'agitateur, et avec la vitesse de rotation de ce dernier.

La surface de l'électrode n'étant pas renouvelée, celle-ci présente les mêmes inconvénients que l'électrode précédemment citée.

IV. — Electrodes à surface renouvelée.

a) *Électrode à jet.*

Un jet de mercure s'échappant d'un tube capillaire constitue une électrode cylindrique, dont la surface, constante au cours du temps, est continuellement renouvelée ([27]).

Le courant limite à une telle électrode serait ([28]) :

$$i = 4nFC\sqrt{\frac{mLD}{d}}$$

d : densité du mercure.
L : longueur du jet.
m : masse de mercure coulant du capillaire par unité de temps.

Cette électrode présente plusieurs avantages : absence de maxima, effet des impuretés minimisé du fait du rapide renouvellement de la surface, et surface constante tout en étant continuellemnet renouvelée. Mais sa consommation de mercure est très importante, et il est difficile de connaître la longueur et le rayon du jet, donc sa surface : le diamètre du jet d'une extrémité à l'autre varie de 10 % ([29]).

b) *Électrode de platine amalgamé.*

Un fil de platine, pur ou palladié, passe à frottement doux dans un capillaire. La partie de ce fil située à l'extérieur du capillaire est amalgamée en surface, et constitue l'électrode proprement dite : le long de ce fil s'écoule du mercure qui a pour but de renouveller sa surface.

Afin d'éliminer l'effet de la goutte de mercure qui se détache de son extrémité, la partie inférieure de l'électrode plonge dans du phtalate d'éthyle jouant le rôle d'isolant ([30]).

Cette électrode présente une grande surface, et fournit des courants limites de diffusion 30 à 40 fois plus intenses que l'électrode à goutte. Elle possède des applications analytiques intéressantes.

c) *Électrode de Griffiths et Parker.*

Cette électrode est constituée par une colonne de mercure contenue dans un tube vertical, dont la surface est continuellement renouvelée par un courant de mercure pur provenant d'un second tube situé à l'intérieur du premier ([31]). Cette électrode a été réalisée en polyéthylène pour la polarographie en milieu fluorure.

La vitesse d'écoulement est contrôlée par un réservoir de mercure, alimenté lui-même par la chute de gouttes de mercure.

Cette électrode, bien que compliquée à réaliser, présente plusieurs avantages : surface constante et renouvelée, économie de consommation de mercure, absence de maxima, et courants de diffusion bien reproductibles.

d) *Électrode de Yashiro.*

Une circulation lente et constante de mercure est établie à l'intérieur d'un tube de verre, muni d'un trou d'épingle de diamètre suffisamment faible pour que le mercure, étant donné sa forte tension superficielle, ne s'écoule pas par ce trou ([32]).

Cette électrode présente beaucoup des avantages de l'électrode à goutte, et a approximativement la

même sensibilité. La hauteur de la vague, pour une solution donnée, est une fonction linéaire du diamètre du trou d'épingle.

V. — Electrodes de convection.

Toutes les électrodes mentionnées précédemment peuvent être désignées sous le vocable commun « d'électrodes de diffusion » : elles fournissent en effet des courants limites dits « courants de diffusion », qui sont fonction du coefficient de diffusion de l'ion réagissant à l'électrode.

Par opposition, KOLTHOFF et JORDAN [33] ont donné le nom « d'électrodes de convection » aux électrodes fournissant des courants limites indépendants de ce coefficient de diffusion. Ces auteurs ont en effet obtenu, dans des conditions bien déterminées d'agitation, des courants limites dits « courants de convection », caractérisés par la non-intervention du coefficient de diffusion de l'ion réagissant à l'électrode.

Ces courants peuvent être représentés par l'équation :

$$i_c = nFA\tau C$$

A : surface de l'électrode.

τ : coefficient de convection, ou volume de solution qui atteint la surface de l'électrode en microlitre/seconde/unité de surface de l'électrode.

a) *Électrode de convection en platine.*

L'électrode est constituée par un fil de platine (diam. : 0,3 mm, $l = 4$ mm) scellé dans un tube de verre qui peut tourner à 300, 600, 900 ou 1 100 t/mn.

Un agitateur auxiliaire, placé à 25 mm au-dessus de cette électrode, et formé de quatre pales à angle droit, peut tourner à la même vitesse que l'électrode [34].

Si seule l'électrode tourne, le courant limite est un courant de diffusion : c'est le cas classique de l'électrode tournante. Si l'on fait tourner l'électrode et l'agitateur auxiliaire, le courant limite est un courant de convection.

Le courant limite de convection croît avec la vitesse de rotation, puis en devient indépendant à partir de 600 t/mn.

On peut obtenir également des courants limites de convection avec une électrode de platine stationnaire, en utilisant un agitateur auxiliaire très efficace tournant à 900 t/mn.

b) *Électrode de convection en mercure.*

L'électrode est constituée par une cuvette capillaire ($h = 1$ cm, diam. = 1,5-2 mm) remplie de mercure [35]. Un agitateur constitué de six pales asymétriques, et tournant à 900 t/mn est situé au-dessus de cette électrode, à une distance comprise entre 5 et 8 mm.

Le courant limite obtenu est un courant de convection qui est indépendant de la vitesse de rotation de l'agitateur pour les vitesses comprises entre 800 et 1 200 t/mn. A l'extérieur de ces limites, une variation d'agitation entraîne une diminution de l'intensité.

La surface de l'électrode n'étant pas renouvelée, la concentration de l'amalgame formé augmente avec le temps d'électrolyse : la pente de la vague de décharge, et le potentiel de demi-palier dépendent de la vitesse de variation de la tension appliquée.

***

L'étude des différentes électrodes de surface constante proposées pour remplacer l'électrode à goutte montre que les électrodes tournantes, loin de simplifier le problème de la diffusion superposent à celui-ci un processus de convection. Les électrodes de convection éliminent le problème de la diffusion, mais telles qu'elles sont décrites, leur surface n'est pas renouvelée : il apparaît donc une nouvelle variable dans le cas d'une électrode en mercure, la vitesse de variation de la tension appliquée.

Il m'a donc semblé qu'il pourrait être intéressant d'essayer de réaliser une électrode possédant les trois caractéristiques suivantes :

— surface constante dans le temps,

— polarisation moyenne constante, assurée par un renouvellement périodique de la surface,

— non intervention du processus de diffusion, comme dans le cas des électrodes de convection.

Ce dernier point implique un renouvellement rapide de la solution au voisinage de l'électrode, afin que le coefficient de diffusion n'intervienne pas.

J'ai pensé qu'il serait intéressant d'essayer d'utiliser le même processus pour assurer à la fois le renouvellement de la surface de mercure, et celui de la solution.

Ces considérations générales m'ont amenée à imaginer et à étudier le dispositif décrit ci-après.

II. — APPAREILLAGE — GÉNÉRALITÉS

1. — Appareillage.

I. — Cellule-électrodes.

La cellule, représentée sur la figure 1, est constituée de deux récipients cylindriques de grand diamètre — environ 35 mm — reliés à leur partie inférieure par un tube semi-capillaire, en U, de diamètre intérieur 1 mm environ.

La solution à analyser (80 à 100 ml) est placée dans le récipient A, le récipient B contenant une petite quantité de mercure.

La cathode est constituée par la surface S de la colonne de mercure contenue dans le tube semi-capillaire, à l'interface mercure-solution. Cet interface se situe environ à mi-hauteur du tube semi-capillaire.

Afin d'opérer à polarisation constante, la surface de mercure constituant la cathode est renouvelée par des gouttes de mercure s'échappant d'un capillaire C, placé dans la solution à l'aplomb du tube semi-capillaire. Ce capillaire, appelé « Capillaire de Renouvellement » doit être suffisamment fin pour que les gouttes de mercure qui s'en échappent tombent librement dans le tube semi-capillaire. Les gouttes de mercure doivent, d'autre part, être d'un diamètre suffisant pour recouvrir entièrement la surface S de la cathode, lors de leur réunion avec la colonne de mercure contenue dans le tube semi-capillaire. Les capillaires de renouvellement qui ont donné les meilleurs résultats avaient un diamètre intérieur d'environ 0,08 mm et un diamètre extérieur d'environ 0,3 mm.

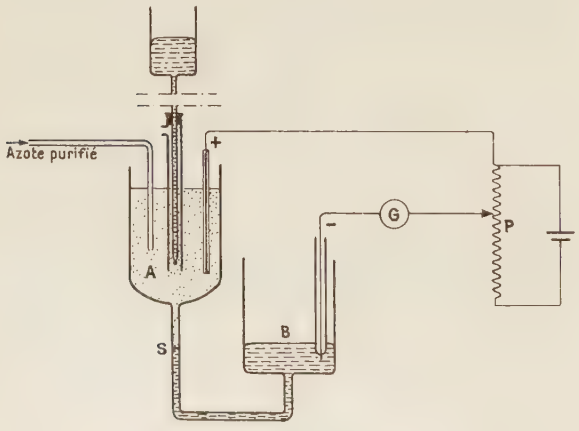


Fig. 1. — Cellule. Montage.

Le récipient B a un diamètre suffisant pour rendre négligeable la variation de la hauteur du mercure contenu dans ce récipient par l'apport de mercure provenant du capillaire de renouvellement, au cours d'une expérience.

L'oxygène dissous dans la solution est éliminé par un barbotage d'azote purifié. Ce barbotage peut être maintenu pendant toute la durée de l'expérience, car la solution contenue dans le tube semi-capillaire au-dessus de S n'est pas perturbée par ce barbotage. Afin de ne pas influencer la chute des gouttes de mercure par le barbotage d'azote, le capillaire de renouvellement est entouré d'un tube de verre jouant le rôle de protège-capillaire, qui plonge dans la solution à un niveau inférieur à celui de l'arrivée d'azote.

Le mercure contenu dans le capillaire de renouvellement n'étant pas polarisé, les phénomènes électrocapillaires n'interviennent pas, et le temps de formation des gouttes de mercure est constant, permettant d'obtenir un renouvellement constant de la cathode pendant toute la durée d'une expérience.

Par sa forme, cette cellule présente une grande

résistance ohmique. J'ai donc évité d'utiliser comme électrode de référence une électrode au calomel qui aurait introduit une résistance supplémentaire due principalement au pont de jonction.

L'anode utilisée est une électrode impolarisable plongeant directement dans la solution étudiée et choisie selon la nature de la solution de base.

Avec de la potasse comme électrolyte indifférent, j'ai utilisé une électrode mercure-oxyde mercurique.

Avec du chlorure de potassium comme électrolyte de base, j'ai utilisé une électrode argent-chlorure d'argent préparée à partir d'un fil d'argent soigneusement nettoyé, puis chloruré par électrolyse, sur une hauteur d'environ 5 cm, dans une solution normale de chlorure de potassium légèrement acidifiée par de l'acide chlorhydrique.

II. — Montage électrique.

Ce montage est représenté par la figure nº 1. La tension fournie par un accumulateur au plomb est rendue variable à l'aide d'un potentiomètre P. La tension variable obtenue est appliquée entre l'électrode impolarisable et la cathode S par l'intermédiaire d'un contact de platine plongeant dans le mercure contenu dans le récipient B. Un galvanomètre microampèremètre, placé dans le circuit, permet de mesurer l'intensité.

a) *Potentiomètre:* Le potentiomètre utilisé est un pont à fil, provenant d'un polarographe « Heyrovsky-Shikata » d'une longueur totale de 10 m, constitué par 20 spires de 16 cm de diamètre environ. Le fil constituant le potentiomètre est un fil de nickel-chrome (fabrication Kanthal) de diamètre 0,8 mm et de résistance 2,12 ohms/ m. Afin de vérifier la proportionnalité de la tension obtenue avec le déplacement du curseur sur le pont à fil, j'ai étalonné le potentiomètre par une méthode d'opposition. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I

Zone	0 à 1 volt	1 à 1,7 volts	1,7 à 2 volts
Erreur maxima ..	1 mV	2 mV	3 mV
Erreur moyenne .	0,3 mV	1,5 mV	2,5 mV

L'erreur introduite par l'imprécision du repérage du curseur est négligeable. La précision obtenue avec ce potentiomètre est très satisfaisante, l'erreur graphique sur le tracé des courbes tension-courant étant d'environ 5 mV.

b) *Galvanomètre-microampéremètre:* J'ai utilisé un appareil de fabrication AOIP, type G 225, qui présente l'avantage d'avoir des shunts incorporés (7 sensibilités de 0,75 à 75 μA pour 150 divisions), la chute ohmique maxima (4,5 mV) étant indépendante de la sensibilité.

Quand cela était nécessaire, j'ai amorti les oscillations de ce galvanomètre-microampèremètre par emploi d'un condensateur électrochimique de 1 500 μF monté en parallèle aux bornes du galvanomètre.

III. — Solutions, mercure, azote.

a) *Eau:*

L'eau, distillée une première fois dans un appareil en cuivre étamé, est redistillée dans un appareil en Pyrex, ceci afin d'éliminer les traces de cuivre qui auraient pu être entraînées.

b) *Sels:*

J'ai utilisé soit des sels Merck, soit des sels RP recristallisés trois fois dans l'eau bidistillée. Toutes les solutions sont faites avec de l'eau bidistillée.

c) *Mercure:*

Le mercure a été purifié par deux méthodes différentes selon sa provenance. Lorsque le mercure risque de contenir des métaux de transition (fer, cobalt, nickel) ou de l'argent, ou du plomb, il est traité par une solution sodique de permanganate de potassium, selon la méthode indiquée par Cueilleron ([36]).

Lorsque le mercure ne contient que des métaux dont les amalgames sont facilement détruits (cuivre, zinc, cadmium), il est agité par un courant d'air dans une solution d'acide nitrique RP à 5 %.

Après l'un ou l'autre traitement, le mercure est lavé abondamment à l'eau bidistillée, séché, filtré puis distillé dans un appareil en Pyrex, sous une pression de 1/1 000 mm Hg environ.

La pureté du mercure a été contrôlée par spectrographie; les spectres obtenus ne présentaient pas de raies étrangères au mercure.

d) *Azote:*

L'azote, destiné à éliminer par barbotage l'oxygène dissous dans la solution à étudier, a été purifié par deux méthodes; j'ai utilisé comme gaz de départ l'azote R du commerce.

1. *Méthode à l'hydrosulfite.* — L'azote R à purifier traverse successivement six colonnes de lavage munies, à leur partie inférieure, d'une plaque de verre fritté.

La première colonne contient une solution alcaline d'hydrosulfite (20 % d'hydrosulfite, 20 % de

potasse en poids). Cette solution a pour but de fixer l'oxygène.

L'azote traverse ensuite une colonne contenant de l'eau, puis deux colonnes contenant une solution 0,2 N de potasse qui ont pour but de retenir les traces d'hydrogène sulfuré qui auraient pu être entraînées. L'installation se termine par une colonne contenant de l'acide sulfurique 0,2 N, puis une colonne contenant de l'eau bidistillée.

Cette purification est encombrante et doit être conduite avec beaucoup de précautions car, malgré les deux colonnes contenant de la potasse, il peut se produire des entraînements d'hydrogène sulfuré.

Pour ces deux raisons, j'ai abandonné cette méthode de purification.

2. *Méthode au sulfate hypovanadeux.* — L'azote à purifier traverse successivement deux colonnes munies, à leur partie inférieure, d'une plaque de verre fritté.

La première colonne contient une solution sulfurique de sulfate hypovanadeux. Cette solution a pour but de fixer l'oxygène.

La deuxième colonne, qui a pour but de retenir l'acide sulfurique qui aurait pu être entraîné, est remplie d'eau bidistillée.

Cette purification est beaucoup moins encombrante que la précédente et en outre ne présente pas le risque d'introduire une impureté supplémentaire dans l'azote purifié.

Enfin le changement de couleur de la solution de la première colonne permet de savoir quand celle-ci a besoin d'être régénérée.

Le sulfate hypovanadeux (violet) est oxydé par l'oxygène en sulfate vanadeux (vert) suivant la réaction :

$$\underset{\text{(violet)}}{4\,V^{++} + 4\,H^{+} + O_2} \rightarrow \underset{\text{(vert)}}{4\,V^{+++} + 2\,H_2O}$$

Lorsque la solution de la première colonne commence à virer au vert, on régénère le sulfate hypovanadeux par électrolyse entre une petite anode de platine et une cathode de mercure de grande surface. Le sulfate vanadeux est lui-même préparé par réduction électrolytique du sulfate de vanadyle SO_4VO, en milieu sulfurique.

La solution de la première colonne est préparée à partir de :

— 1 500 ml d'eau, 100 g de sulfate de vanadyle, 10 ml d'acide sulfurique concentré.

2. — Mode opératoire.

Les solutions sont préparées par pesée et dilution de manière à connaître avec précision les concentrations de sel réductible et d'électrolyte indifférent.

La solution est introduite dans la cellule, dans laquelle on a préalablement versé un peu de mercure. On règle le niveau de mercure dans le tube semi-capillaire, puis on amorce le capillaire de renouvellement et on ajuste le niveau du réservoir d'alimentation de ce capillaire, pour obtenir le temps de renouvellement désiré. Le temps de chute utilisé habituellement était 0,6 s. Ce temps de chute est déterminé à l'aide d'un chronomètre au 1/20^{e} de seconde en comptant un nombre suffisant de gouttes pour obtenir une erreur relative inférieure à 1 %.

Le barbotage d'azote purifié est maintenu pendant une demi-heure avant le début de l'expérience, afin d'obtenir une bonne désoxygénation de la solution.

Afin de vérifier que le potentiel de l'électrode impolarisable est constant, et en particulier dans le cas de l'électrode argent-chlorure d'argent, que celle-ci n'a pas été amalgamée accidentellement par une goutte de mercure, son potentiel est mesuré, au début et à la fin de chaque expérience, par la méthode d'opposition, par rapport à une électrode de référence non soumise à la polarisation.

Les accumulateurs fournissant la tension de polarisation sont également étalonnés par une méthode d'opposition par rapport à un élément Weston, au début et à la fin de chaque expérience. Si l'on constate une légère différence entre les deux valeurs obtenues, on adopte la moyenne arithmétique comme valeur de la tension de l'accumulateur au cours de l'expérience considérée.

Toutes les expériences sont faites à $20^{o} \pm 1\ ^{o}C$.

La courbe tension-courant est tracée point par point, en faisant croître lentement la tension appliquée entre les deux électrodes. Bien que la surface de la cathode soit constante, l'intensité — pour un potentiel donné — n'est pas rigoureusement constantes dans le temps : elle varie de façon périodique avec une période égale au temps de renouvellement θ. Maximum au moment de la chute d'une goutte dans le tube semi-capillaire, elle est minimum avant la chute de la goutte suivante. Ce phénomène est dû, d'une part à la polarisation de la cathode par le dépôt des ions déchargés, et d'autre part à l'appauvrissement de la solution au voisinage de la cathode.

La chute des gouttes de mercure dans le tube semi-capillaire a donc une double influence : d'une part assurer le renouvellement de la surface de la cathode, et d'autre part renouveler la solution au voisinage de la cathode.

Pour chaque nouvelle valeur de la tension appliquée, on observe environ dix oscillations du galvanomètre pour s'assurer que les valeurs maxima et minima de l'intensité sont constantes dans le temps. La valeur de l'intensité portée sur la courbe tension-

courant est la moyenne arithmétique des intensités maxima et minima observées.

Trois conditions sont nécessaires pour obtenir une courbe tension-courant capable de fournir des renseignements quantitatifs.

— Le volume de la solution étudiée doit être suffisant pour que la décharge des ions au cours d'une expérience n'entraîne pas de variation appréciable de la concentration de l'ion réductible. Pour cette raison j'ai utilisé une cellule d'une capacité de 80 à 100 ml de solution.

— Le niveau du mercure dans le tube semi-capillaire doit être constant malgré l'apport de mercure frais provenant du capillaire de renouvellement. Pour cette raison, j'ai utilisé un récipient B collecteur de mercure de relativement grand diamètre.

— Le temps de renouvellement θ doit être constant pendant toute la durée d'une expérience. Dans ce but, on répète plusieurs fois au cours d'une même expérience le chronométrage et l'on agit si besoin est, sur le niveau du réservoir d'alimentation du capillaire de renouvellement.

3. — Plan de travail.

J'ai étudié successivement l'influence des différents facteurs sur les courbes tension-courant, puis essayé d'expliquer théoriquement les résultats obtenus.

Le plan général de ce travail est le suivant :

— Après avoir indiqué la forme générale des courbes tension-courant, et mis en évidence l'importance de la résistance de la cellule, je préciserai les notations utilisées.

J'effectuerai ensuite l'exposé de l'ensemble des résultats expérimentaux qui comprennent :

— d'une part l'influence des différents facteurs sur la hauteur de la vague, les intensités de début, de fin et de demi-vague.

— d'autre part l'influence de ces facteurs sur le potentiel de demi-vague, la pente et la réversibilité de la vague.

Les facteurs étudiés sont : concentration de l'ion réductible, nature et valence de cet ion, temps de renouvellement.

J'étudierai ensuite la variation du poids de mercure s'écoulant d'un capillaire, par unité de temps, en fonction du temps de formation de la goutte. Les résultats obtenus serviront à déterminer l'équation de la vague de décharge.

J'essaierai enfin d'expliquer les résultats obtenus et plus particulièrement les différences constatées entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées.

4. — Forme générale des courbes-tension courant.

Les courbes tension-courant obtenues avec le dispositif décrit précédemment, ont une allure analogue à celle des courbes de polarographie classique.

En faisant croître progressivement la tension appliquée entre l'électrode impolarisable et la cathode, on constate que :

— l'intensité ne croît d'abord que lentement : c'est le courant résiduel;

— l'intensité augmente ensuite rapidement, de façon presque linéaire : c'est la vague de décharge;

— l'intensité atteint enfin une valeur sensiblement constante, indépendante de la tension appliquée : c'est le courant limite. Dans ce domaine les ions se déchargent à la même vitesse qu'ils parviennent à la surface de l'électrode, de telle sorte que leur concentration au voisinage de la cathode reste constante et négligeable par rapport à leur concentration dans le corps de la solution.

A titre d'exemple, la figure 2 reproduit une courbe tension-courant obtenue avec une solution de chlorure de cadmium (concentration $1{,}33.10^{-3}$ M)

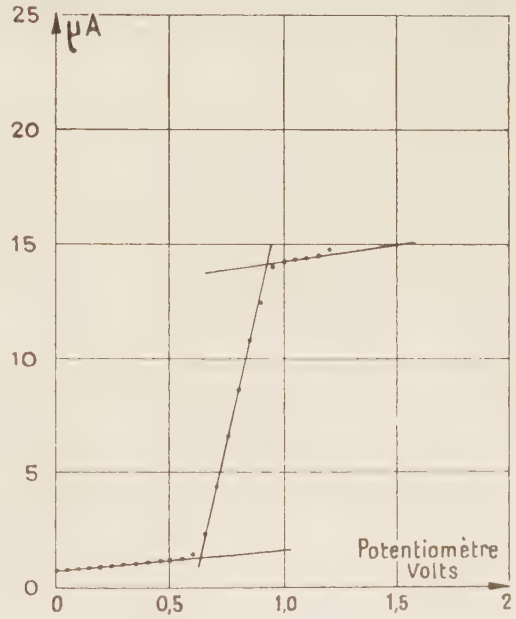


Fig. 2. — Courbe tension-courant.

Cd^{++} $1{,}33.10^{-3}$ M KCl 0,1 N
Batterie = 2,000 V
σ = 30 μA/150 divisions

Cellule A : θ = 0,6 s; Z = 24 mm; R_c = 16 050 Ω; R_g = 150 Ω; R = 16 200 Ω

en milieu KCl 0,1 N. L'intensité traversant le circuit est portée sur l'axe des ordonnées. L'axe des abscisses représente les divisions du potentiomètre, afin de tenir compte des corrections entraînées par la valeur exacte de la tension fournie par la batterie au cours de l'expérience.

On remarque que la vague de décharge est très inclinée vers l'axe des tensions, ce qui correspond à une chute ohmique importante. J'ai donc été amené à déterminer la résistance des cellules utilisées.

5. — Détermination de la résistance des cellules.

Pour mesurer la résistance d'une cellule, on introduit celle-ci dans un pont de Kohlrausch. La résistance est mesurée entre l'électrode impolarisable et la cathode de mercure, mais sans renouvellement. Soit R_c la valeur de la résistance ainsi déterminée.

J'ai déterminé expérimentalement la variation de R_c en fonction du niveau de mercure dans le tube semi-capillaire. En appelant Z la distance entre la base du récipient A et le niveau du mercure dans le tube semi-capillaire, on constate que la courbe $R_c = f(Z)$ est une droite pour les valeurs de Z supérieures à 2 mm. La non linéarité pour les faibles valeurs de Z s'explique par l'évasement du tube semi-capillaire à l'endroit de son raccordement avec le récipient A contenant la solution.

Les valeurs de R_c, correspondant aux différentes expériences ont été déterminées graphiquement, ce qui permet d'éliminer en grande partie les erreurs expérimentales.

Les résultats sont les suivants :

TABLEAU II

Cellule	Solution	Z en mm	R_c ohms
A	KOH 1 N	24	950
A	KCl 0,1 N	24	16 050
B	KCl 0,1 N	26	19 500
C	KCl 0,1 N	26	18 350

Ainsi que le montre la figure 3, les points expérimentaux se placent sur une même droite, aux erreurs d'expériences près, que les mesures soient faites avec la solution de base seule (KCl 0,1 N) ou avec la même solution de base contenant du chlorure de thallium à la concentration 2.10^{-3} M, concentration maxima en Tl^+ utilisée au cours des expériences.

On remarque d'autre part que la résistance de la cellule semble localisée dans la colonne liquide semi-capillaire. En effet, pour Z = 0 et une solution de KCl 0,1 N, on trouve — suivant les cellules utilisées — des valeurs de R_c comprises entre 1 000 et 1 200 ohms, alors que pour Z = 24 mm ou Z = 26 mm, on trouve des résistances de 16 000 à 20 000 ohms.

Pour estimer la résistance propre de l'électrode impolarisable argent-chlorure d'argent en milieu chlorure de potassium, j'ai effectué l'expérience

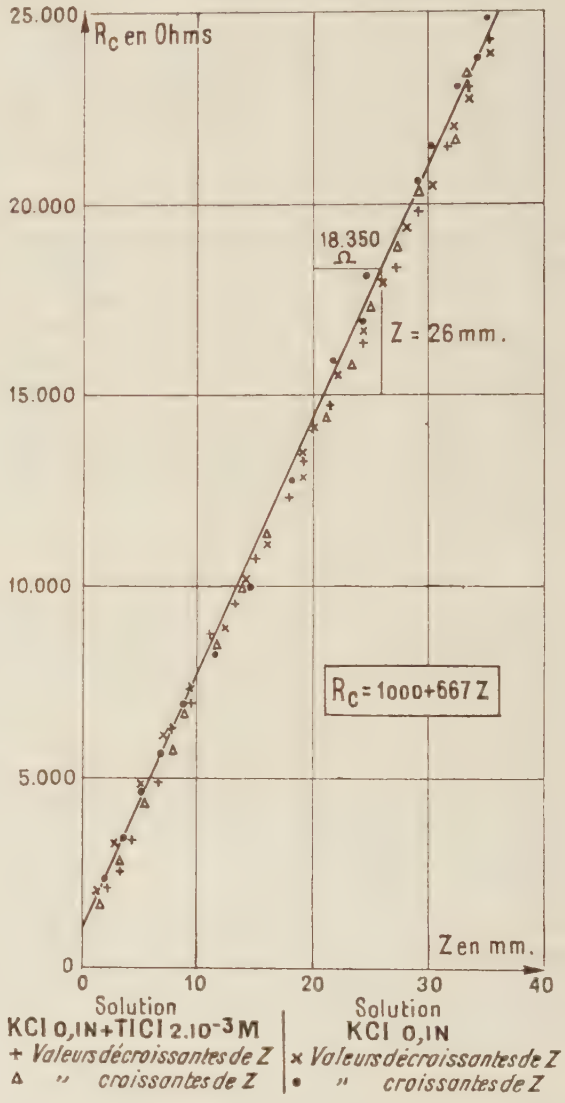


Fig. 3. — Résistance Cellule C = *f* (Niveau de mercure).

suivante : deux électrodes argent-chlorure d'argent, aussi semblables que possible, sont placées parallèlement l'une à l'autre et à une certaine distance (environ 3 cm) dans une même solution 0,1 N de chlorure de potassium. La résistance mesurée au pont de Kohlrausch est d'environ 75 ohms, et pratiquement indépendante de la distance entre les 2 électrodes si on les rapproche ou les éloigne de 2 cm.

La résistance d'une électrode argent-chlorure

d'argent, voisine de 37,5 ohms, est donc négligeable devant la résistance de l'électrolyte contenu dans la cellule.

La résistance des cellules étant donc bien localisée dans la colonne liquide semi-capillaire, on peut calculer une valeur approchée de cette résistance à partir des caractéristiques géométriques du tube semi-capillaire et de la conductibilité de la solution étudiée.

Le diamètre intérieur du tube semi-capillaire a été mesuré à l'aide d'un microscope dont la combinaison objectif-oculaire micrométrique a été étalonnée par comparaison avec une division micrométrique. La conductibilité des solutions de chlorure de potassium a été prise dans les tables de constantes.

Les valeurs ainsi calculées sont en bon accord avec les résistances mesurées expérimentalement au pont de Kohlrausch. On trouve en effet :

Cellule B. — Solution KCl 0,1 N. Diamètre intérieur du tube semi-capillaire 1,206 mm.
R_c calculé 19 497 Ω ; R_c mesuré 19 500 Ω.

Cellule C. — Solution KCl 0,1 N. Diamètre intérieur du tube semi-capillaire 1,234 mm.
R_c calculé 18 610 Ω ; R_c mesuré 18 350 Ω.

En conséquence, le potentiel de la cathode ne peut être déduit directement de la tension appliquée. J'appellerai *potentiel expérimental* la valeur de la tension appliquée, c'est-à-dire le potentiel apparent de la cathode par rapport à l'électrode impolarisable.

Pour atteindre la valeur du potentiel de la cathode, il faut retrancher de la tension appliquée la valeur de la chute ohmique. J'appellerai *potentiel corrigé* la valeur obtenue en retranchant de la tension appliquée la valeur de la chute ohmique, c'est-à-dire le potentiel réel de la cathode par rapport à l'électrode impolarisable. Cette valeur représente la différence de potentiel existant entre la cathode et la couche de solution immédiatement contiguë à l'électrode.

6. — Notations utilisées.

Afin d'éviter les confusions possibles entre les « potentiels expérimentaux » et les « potentiels corrigés » j'utiliserai les notations suivantes :

e_1 = potentiel expérimental de début de vague,
e_2 = potentiel expérimental de fin de vague,
$e_{1/2}$ = potentiel expérimental de demi-vague défini par :

$$e_{1/2} = \frac{1}{2}(e_1 + e_2)$$

E_1 = potentiel corrigé de début de vague,
E_2 = potentiel corrigé de fin de vague,
$E_{1/2}$ = potentiel corrigé de demi-vague défini par :

$$E_{1/2} = \frac{1}{2}(E_1 + E_2)$$

i_1 = intensité de début de vague,
i_2 = intensité de fin de vague,
$i_{1/2}$ = intensité de demi-vague définie par :

$$i_{1/2} = \frac{1}{2}(i_1 + i_2).$$

Les intensités sont comptées positivement et les potentiels négativement, puisque l'électrode étudiée est une cathode. Les « potentiels corrigés » sont reliés aux « potentiels expérimentaux » par les équations :

$$\begin{cases} E_1 = e_1 + Ri_1 & (1) \\ E_2 = e_2 + Ri_2 & (2) \\ E_{1/2} = e_{1/2} + Ri_{1/2} & (3) \end{cases}$$

Dans ces équations, R représente la résistance totale du circuit électrique, définie par l'équation :

$$R = R_c + R_g \qquad (4)$$

R_c : Résistance de la cellule ainsi que définie précédemment,
R_g : Résistance équivalente du galvanomètre et de son shunt.

La figure 4 met en évidence la méthode graphique utilisée pour la détermination des caractéristiques

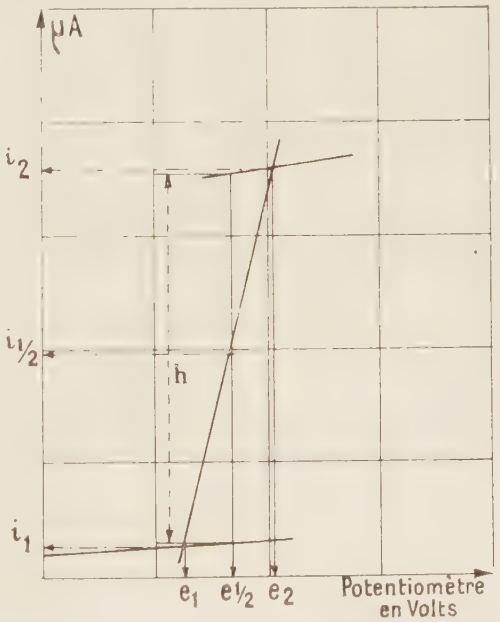


Fig. 4. — Courbe tension-courant.

Cd^{++} 1,6.10^{-3} M — KCl 0,1 N
Batterie = 2,0170 V
σ = 30 μA/150 divisions
Cellule C : θ = 0,6 s ; Z = 26 mm ; R_c = 18 350 Ω ; R_g = 150 Ω ; R = 18 500 Ω

d'une courbe tension-courant. Afin de réduire l'erreur due au non parallélisme du courant de charge et du courant limite, la hauteur de vague h est mesurée au potentiel de demi-palier, de sorte que l'on peut écrire :

$$h = i_2 - i_1 \qquad (5)$$

Chaque courbe est également caractérisée par la pente de la vague, définie par le rapport de la hauteur de palier à la différence des potentiels de fin et de début de vague.

La *pente apparente* p sera donc définie par l'équation :

$$p = \frac{h}{e_2 - e_1} \qquad (6)$$

La *pente vraie* P sera définie par l'équation :

$$P = \frac{h}{E_2 - E_1} \qquad (7)$$

En utilisant les équations (1), (2), (5) et (6), on obtient :

$$p = \frac{h'}{e_2 - e_1} = \frac{h}{(E_2 - Ri_2) - (E_1 - Ri_1)} = \frac{h}{(E_2 - E_1) - Rh}$$

soit :

$$\frac{1}{p} = \frac{(E_2 - E_1)}{h} - R$$

ou

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{P} - R$$

Puisque p et P sont négatifs, cette relation s'écrit :

$$-\frac{1}{p} = -\frac{1}{P} + R \qquad (8)$$

Cette équation met nettement en évidence le rôle de la résistance du circuit électrique utilisé, sur la pente de la vague de la courbe tension-courant.

III. — ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA HAUTEUR DE PALIER

1. — Influence de la concentration de l'ion réductible.

Cette étude a été faite avec plusieurs cellules et différents ions. La concentration de l'ion réductible est comprise entre $0{,}04.10^{-3}$ M et 2.10^{-3} M.

Les courbes tension-courant obtenues montrent que, dans le domaine de concentration étudié, la hauteur de palier est proportionnelle à la concentration de l'ion réductible.

Les tableaux III et IV reproduisent les valeurs expérimentales.

Tableau III : Cadmium en milieu KCl 1 N.

Tableau IV : Thallium en milieu KOH 1 N.

Les résultats obtenus se résument par l'équation :

$$h = K.C \qquad (9)$$

dans laquelle la hauteur de vague h est exprimée en µA, la concentration de l'ion réductible est exprimée en 10^{-3} M.

2. — Influence de la nature et de la valence de l'ion réductible.

La hauteur de palier étant proportionnelle à la concentration de l'ion réductible, j'ai cherché à savoir comment variait la constante de proportionnalité K avec la nature et la valence de l'ion étudié, toutes autres conditions expérimentales restant inchangées : cellule identique, solution de base identique, temps de renouvellement constant, hauteur de mercure dans le tube semi-capillaire identique.

J'ai effectué une première série d'expériences avec la cellule A, en milieu KCl 0,1 N, avec un temps de renouvellement θ de 0,6 sec et une distance Z entre le niveau du mercure dans le tube semi-capillaire et la base du récipient A de 24 mm. Les courbes obtenues montrent que, dans le cas d'une réduction

TABLEAU III

C.10^{-3} M	0,20	0,40	0,66$_6$	0,80	1,00	1,33$_3$	1,60	Cd^{++} — KCl 1 N
h.µA	2,0$_5$	4,1$_5$	6,9$_0$	8,3$_0$	10,5$_0$	13,7$_5$	16,5$_0$	
h/C	10,25	10,37$_5$	10,36$_0$	10,37$_5$	10,5$_0$	10,31$_5$	10,31$_2$	h/C = 10,4 ± 0,2

TABLEAU IV

C.10^{-3} M	0,20	0,40	0,66$_6$	0,80	1,00	1,33$_3$	2,0$_0$	Tl^{+} — KOH 1 N
h.µA....	0,80	1,5$_5$	2,6$_5$	3,2	4,0	5,3$_5$	8,0	
h/C	4,00	3,87$_5$	3,97$_9$	4,00	4,00	4,01$_3$	4,00	h/C = 4,0 ± 0,15

ne mettant en jeu qu'un seul électron, la constante de proportionnalité conserve la même valeur numérique, quel que soit l'ion étudié.

J'ai étudié les deux réductions monovalentes suivantes :

$$Tl^{+} \rightarrow Tl^{0}$$
$$Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+}.$$

Dans ces deux cas, la valeur de la constante K est : K = 4,7. L'équation (9) s'écrit dans le cas d'une réduction mettant en jeu un seul électron, et pour la cellule A :

$$h = 4{,}7\,.\,C.$$

dans laquelle :

h = hauteur de la vague en μA,
n = nombre d'électrons mis en jeu,
C = concentration de l'ion réductible en 10^{-3} M,
k = constante caractéristique de la cellule et des conditions expérimentales, indépendante de l'ion étudié et de sa valence.

Ces résultats expérimentaux sont résumés sur la figure 5, sur laquelle j'ai tracé la variation de la hauteur de palier h exprimée en μA, en fonction de la concentration C de l'ion réductible exprimée en 10^{-3} M.

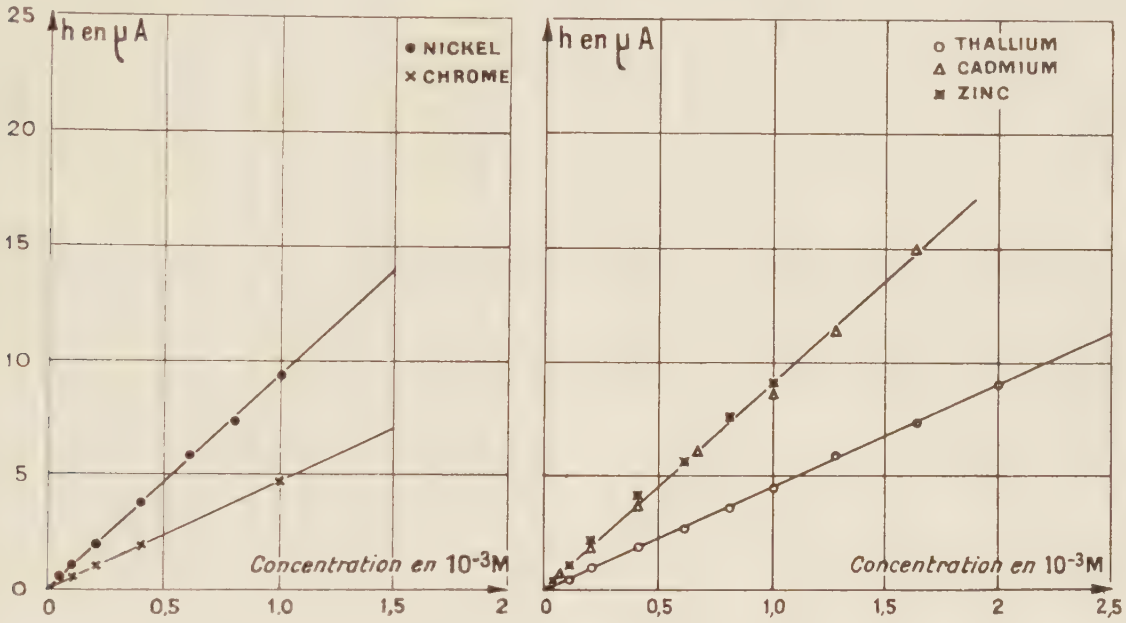


Fig. 5. — Hauteur de palier = f (Concentration).

$\left\{\begin{matrix} Tl^{+} \text{ — KCl 0,1 N} \\ Cr^{+} \text{ — KCl 0,1 N} \end{matrix}\right.$ $\left\{\begin{matrix} h = nkC \\ n = 1,\ k = 4{,}7 \end{matrix}\right.$

$\left\{\begin{matrix} Cd^{++} \text{ — KCl 0,1 N} \\ Ni^{++} \text{ — KCl 0,1 N} \\ Zn^{++} \text{ — KCl 0,1 N} \end{matrix}\right.$ $\left\{\begin{matrix} h = nkC \\ n = 2 \\ k = 4{,}7 \end{matrix}\right.$

Cellule A $\left\{\begin{matrix} \theta = 0{,}6 \text{ s} \\ Z = 24 \text{ mm} \\ R_c = 16\,050\ \Omega, \\ R_g = 150\ \Omega, \\ R = 16\,200\ \Omega. \end{matrix}\right.$

Pour les réductions faisant intervenir deux électrons :

$$Cd^{2+} \rightarrow Cd^{0}$$
$$Ni^{2+} \rightarrow Ni^{0}$$
$$Zn^{2+} \rightarrow Zn^{0}$$

J'ai trouvé K = 9,4 c'est-à-dire une valeur numérique double de celle obtenue pour une réduction monovalente.

Pour mettre en évidence le nombre d'électrons mis en jeu au cours de la réaction à l'électrode, il convient de mettre l'équation (9) sous la forme :

$$h = n\,.\,k\,.\,C \qquad (10)$$

On constate que les valeurs expérimentales se situent sur deux droites, l'une correspondant aux réactions mettant en jeu un seul électron, l'autre aux réactions faisant intervenir deux électrons. Les pentes de ces deux droites sont dans le rapport de 1 à 2.

J'ai effectué une deuxième série d'expériences avec la cellule C, la même solution de base (KCl 0,1 N), le même temps de renouvellement θ de 0,6 sec. Les résultats obtenus, résumés dans les tableaux V et VI, sont identiques : la valeur de la constante k est indépendante de la nature de l'ion réductible.

Avec l'électrode à goutte, la constante de proportionnalité entre la hauteur de la vague et la concentration de l'ion réductible dépend de la nature de

TABLEAU V

Thallium. $Tl^+ \rightarrow Tl^o$.

$C.10^{-3}$ M	0,50		1,00		2,00	
$h.\mu A$	2,50	2,48	5,25	5,05	10,30	
$k = \frac{h}{n.C}$	5,00	4,96	5,25	5,05	5,15	$k = 5,1 \pm 0,15$

TABLEAU VI

Cadmium. $Cd^{2+} \rightarrow Cd^o$.

$C.10^{-3}$ M	0,10	0,20		0,32	0,80		1,00		$1,33_3$		1,60
$h.\mu A$	0,95	2,05	2,15	$3,12_5$	8,10	8,20	10,10	10,40	$13,6_0$	$13,7_0$	$16,4_0$
$k = \frac{h}{n.C}$	4,75	$5,12_5$	$5,37_5$	$4,88_3$	$5,06_3$	$5,12_5$	5,05	5,20	$5,10_1$	$5,13_9$	$5,12_5$

$k = 5,1 \pm 0,3$.

cet ion, celui-ci intervenant par son coefficient de diffusion. Avec le dispositif utilisé ici, la hauteur de la vague de décharge est indépendante de la nature de l'ion, donc du coefficient de diffusion de celui-ci.

Les valeurs des coefficients de diffusion pour les ions étudiés sont les suivants ([37]), valeurs exprimées en cm^2 (seconde)$^{-1}$.

$$Tl^+ = 2,00.10^{-5}; \quad Cd^{2+} = 0,72.10^{-5}$$
$$Ni^{2+} = 0,69.10^{-5}; \quad Zn^{2+} = 0,72.10^{-5}.$$

L'ion thallium a en particulier un coefficient de diffusion presque triple de celui de l'ion cadmium, c'est pourquoi j'ai comparé ces deux ions dans la deuxième série d'expériences.

On peut donc conclure que la hauteur de palier est indépendante du coefficient de diffusion de l'ion réductible. Elle ne dépend que de la concentration de l'ion réductible, du nombre d'électrons mis en jeu à l'électrode, et des conditions expérimentales (caractéristiques géométriques de la cellule, temps de renouvellement, solution de base).

L'électrode étudiée fait donc intervenir un processus différent de la diffusion pour l'apport des ions réductibles au voisinage de la cathode.

3. — Influence du temps de renouvellement.

I. — Grandes fréquences de renouvellement :

J'ai effectué une première série d'expériences avec la cellule B, en utilisant une solution de chlorure de cadmium de concentration constante ($C = 0,8.10^{-3}$ M) en milieu KCl 0,1 N et fait varier le temps de renouvellement θ de 0,28 à 1,06 secondes.

Pour obtenir une précision suffisante sur la mesure de θ, j'ai compté le nombre de gouttes de mercure s'écoulant pendant une vingtaine de secondes, le temps étant mesuré à l'aide d'un chronomètre au vingtième de seconde. La limite inférieure de 0,28 sec correspond sensiblement au temps de renouvellement le plus rapide que l'on puisse mesurer sans appareillage électronique.

En outre, pour des renouvellements plus rapides, l'écoulement de mercure devient important, ce qui nécessite de réajuster en cours d'expérience : d'une part le niveau du réservoir alimentant le capillaire de renouvellement, et d'autre part le niveau de mercure dans la cellule proprement dite. C'est pourquoi j'ai pensé qu'il n'était pas nécessaire d'effectuer des expériences avec des temps de renouvellement inférieurs à 0,28 sec, car des erreurs auraient risqué de fausser les résultats.

Les résultats expérimentaux obtenus dans le domaine étudié sont d'ailleurs assez significatifs quant au mécanisme mis en jeu par l'électrode. En effet, si l'on trace la courbe de variation de la hauteur de palier, en fonction de l'inverse du temps de renouvellement, on constate que les points expérimentaux se placent sur une droite passant par l'origine des axes (fig. 6).

En désignant par w la fréquence de renouvellement, c'est-à-dire :

$$w = \frac{1}{\theta} \qquad (11)$$

on a la relation :

$$h = K'.w \qquad (12)$$

h = hauteur de palier, exprimée en μA.
w = fréquence de renouvellement exprimée en (seconde)$^{-1}$.
K' = constante,

Pour les conditions expérimentales définies ci-dessus, on trouve :

$$K' = 4{,}90.$$

La fréquence de renouvellement représente le nombre de gouttes de mercure s'écoulant par unité de temps. L'équation (12) montre donc que la hauteur de la vague h est proportionnelle au nombre de gouttes tombant, par unité de temps, dans le tube semi-capillaire. Ce résultat explique la non-intervention du coefficient de diffusion de l'ion réductible sur la hauteur de la vague de décharge : tout se passe comme si la solution au voisinage de la cathode était renouvelée mécaniquement par la chute des gouttes de mercure dans le tube semi-capillaire, celles-ci entraînant de la solution non appauvrie, et perturbant la couche de diffusion.

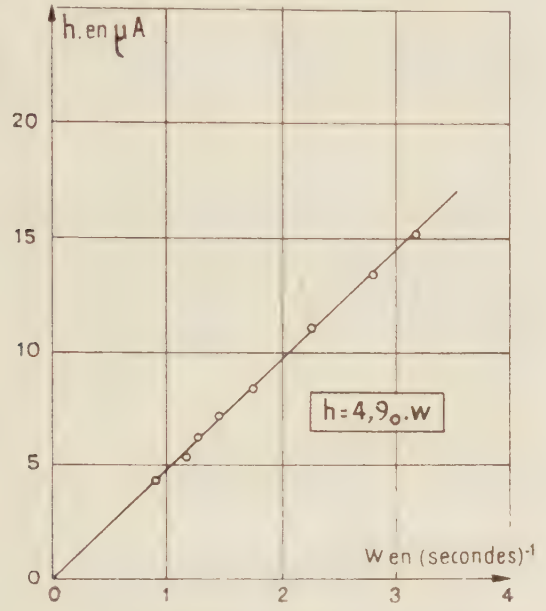


Fig. 6. — Hauteur de palier = f (fréquence de renouvellement).
Cd^{++} 0,8.10⁻³ M — KCl 0,1 N.
Cellule B : θ = variable, Z = 26 mm, R_c = 19 500 Ω, R_g = 150 Ω, R = 19 650 Ω.

L'électrode étudiée se comporte donc comme une électrode de convection.

Si cette hypothèse est exacte, on doit observer l'intervention d'un phénomène de diffusion pour les faibles vitesses de renouvellement, c'est-à-dire en augmentant les valeurs de θ.

C'est pourquoi j'ai effectué une deuxième série d'expériences pour des valeurs plus élevées du temps de renouvellement, mais recouvrant partiellement le domaine étudié précédemment.

II. — Faibles fréquences de renouvellement.

Pour cette deuxième série d'expériences, j'ai utilisé la cellule C, une solution de chlorure de thallium de concentration constante (C = 2,0.10⁻³ M), en milieu KCl 0,1 N, et fait varier le temps de renouvellement θ de 0,55 à 3,20 sec.

Si comme précédemment on trace la courbe de variation de la hauteur de palier h en fonction de la fréquence de renouvellement w, on constate que les points expérimentaux se situent sur une droite passant par l'origine des axes, pour les valeurs de w supérieures à l'unité. Pour les valeurs de w inférieures à l'unité, tous les points expérimentaux sont situés au-dessus de la droite. On peut donc écrire :

$$h = K'.w$$

pour $w > 1$ sec⁻¹.

équation que l'on peut mettre sous la forme :

$$h.\theta = K' \qquad (13)$$

pour $w > 1$ sec⁻¹.

Pour les conditions expérimentales définies ci-dessus, on trouve :

$$K' = 6{,}20.$$

Si l'on trace la courbe de variation de la valeur du produit $h.\theta$ en fonction de w, on constate que :

— les points expérimentaux se placent sur une parallèle à l'axe des w, pour : $w > 1$ sec⁻¹.

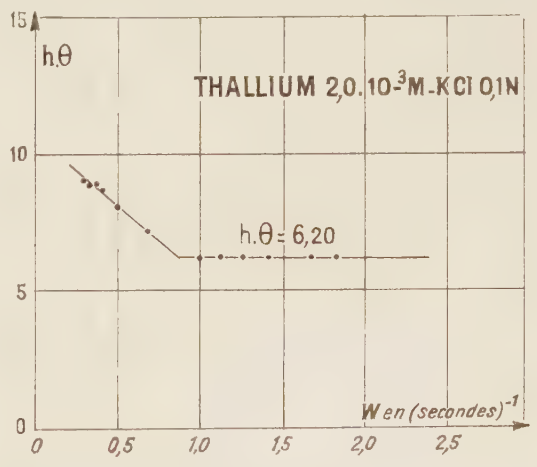


Fig 7. — (Hauteur de palier). (Temps de renouvellement) = f (Fréquence).
Tl^{+} 2,0.10⁻³ M — KCl 0,1 N
Cellule C : θ = variable, Z = 26 mm, R_c = 18 350 Ω, R_g = 150 Ω, R = 18 500 Ω.

les points expérimentaux, pour $w < 1$ sec⁻¹, sont tous situés au-dessus de cette parallèle à l'axe

des w, et se placent sensiblement sur une droite coupant la dite parallèle pour une valeur de w voisine de 0,9 sec^{-1} (fig. 7).

Ces courbes mettent en évidence que, pour les faibles valeurs de w, les hauteurs de palier sont supérieures à celles prévues par l'équation (13).

L'écart est d'autant plus grand que la valeur de w est faible.

Tout se passe donc comme si, au processus normal de renouvellement observé précédemment, venait s'ajouter un autre processus d'apport des ions au voisinage de l'électrode entraînant une augmentation de l'intensité.

On peut donc penser qu'il s'agit d'un phénomène de diffusion : en effet, la fréquence de renouvellement devenant assez faible, le gradient de concentration dû à la décharge d'ions réductibles sur la cathode, entraîne une diffusion de ces ions vers la région appauvrie.

En admettant en première approximation que l'électrode est plane et que la diffusion est linéaire, on peut calculer une valeur approchée de l'intensité de diffusion. En effet, dans ce cas, l'intégration de l'équation de Fick montre que l'intensité de diffusion est liée au temps de diffusion t par l'équation : ([33])

$$i_t = n.F.C.A\sqrt{\frac{D}{\pi.t}} \qquad (14)$$

i_t = intensité de diffusion à l'instant t,
t = temps de diffusion,
n = nombre d'électrons mis en jeu à l'électrode,
F = Faraday (96 500 coulombs),
C = concentration exprimée en molécule-grammes, par cm^3,
A = surface de l'électrode,
D = coefficient de diffusion.

Cette équation peut se mettre sous la forme :

$$i_t.\sqrt{t} = n.F.C.A.\sqrt{\frac{D}{\pi}} \qquad (15)$$

Cette relation montre que, dans le cas d'un phénomène de diffusion le produit $i_t\sqrt{t}$ doit avoir une valeur numérique constante.

Je vais calculer la valeur numérique du produit $i_t\sqrt{t}$ pour les conditions expérimentales utilisées :

Si l'on admet que l'électrode est plane, sa surface A est : $A = \pi r^2$, r étant le rayon intérieur du tube semi-capillaire.

Pour la cellule C :

$$r = 0{,}5 \times 1{,}234 \text{ mm} = 0{,}617 \text{ mm}$$

soit :

$$A = 0{,}01197 \text{ cm}^2,$$

Les autres valeurs numériques sont :

$$n = 1$$
$$C = 2.10^{-6}$$
$$D = 2.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{sec}^{-1}.$$

On a donc :

$$i_t.\sqrt{t} = 5{,}8 \ \mu A.sec^{1/2}.$$

L'intensité expérimentale est en réalité la moyenne arithmétique entre : l'intensité maxima et l'intensité minima.

$$i = \frac{i \text{ max.} + i \text{ min.}}{2}$$

Si l'on admet que pour $w < 0{,}9 \ sec^{-1}$ la hauteur de palier est la somme de deux termes :

l'un correspondant à la convection, h_c, déterminée par l'équation (13),

l'autre correspondant à la diffusion, h_d,

On a :

$$h = h_c + h_d \qquad (16)$$

On peut décomposer h_c et h_d en deux termes correspondants aux valeurs maxima et minima de l'intensité :

$$h_c = \frac{i_{c.\max} + i_{c.\min}}{2} \qquad h_d = \frac{i_{d.\max} + i_{d.\min}}{2}$$

$i_{c.\max}$: intensité due à la convection, à l'instant correspondant à i_{max},
$i_{d.\max}$: intensité due à la diffusion à l'instant correspondant à i_{max},
$i_{c.\min}$: intensité due à la convection à l'instant correspondant à i_{min}.
$i_{d.\min}$: intensité due à la diffusion à l'instant correspondant à i_{min}.

Le terme $i_{d\,max}$ est nécessairement nul, puisqu'il correspond à l'intensité de diffusion immédiatement après la chute d'une goutte de mercure, le gradient de concentration est nul à ce moment, la chute de la goutte ayant détruit la couche de diffusion.

En conséquence :

$$h_d = \frac{i_{d\,\min}}{2}$$

on devrait donc avoir :

$$h_d = \frac{i_{d.\min}}{2} = \frac{5{,}8}{2\sqrt{\theta}} \ \mu A$$

soit :

$$h_d\sqrt{\theta} = 2{,}9 \ \mu A.sec^{1/2} \qquad (17)$$

Le tableau VII reproduit les valeurs du produit $h_d.\sqrt{\theta}$ calculées à partir des mesures expérimentales pour $w \leqslant 1 \ sec^{-1}$,

TABLEAU VII

w sec^{-1}	θ sec	h µA $h = h_c + h_d$	h_c µA $h_c = 6{,}20/\theta$	h_d µA $h_d = h - h_c$	$h_d\sqrt{\theta}$ µA . $sec^{1/2}$
1,00	1,00	6,20	6,20	0	0
$0{,}66_7$	1,50	4,85	4,13	0,72	0,882
0,50	2,00	4,10	3,10	1,00	1,414
0,40	2,50	3,50	2,48	1,02	1,612
$0{,}35_7$	2,80	3,20	2,21	0,99	1,656
$0{,}33_3$	3,00	3,00	2,07	0,93	1,611
$0{,}31_{25}$	3,20	2,85	1,94	0,91	1,628

Le produit $h_d.\sqrt{\theta}$ part d'une valeur nulle pour les valeurs de w supérieures ou égales à $1\,.\,sec^{-1}$, augmente pour les valeurs décroissantes de w et atteint une valeur pratiquement constante pour les valeurs de w inférieures à 0,4 sec^{-1}.

Bien que la valeur expérimentale (1,63) soit inférieure à la valeur calculée (2,90), le fait que le produit $h_d\sqrt{\theta}$ devienne constant pour les faibles valeurs de la fréquence de renouvellement permet de dire qu'il s'agit bien d'un phénomène de diffusion.

4. — Conclusion.

De l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus en étudiant l'influence des différents facteurs sur la hauteur de palier, on peut dégager les renseignements suivants :

L'électrode étudiée se comporte comme une électrode de convection pour les fréquences de renouvellement assez rapides ($\theta < 1$ sec).

Dans ce cas, la hauteur de la vague de décharge est :

— indépendante du coefficient de diffusion de l'ion étudié,

— proportionnelle au nombre d'électrons mis en jeu à l'électrode,

— proportionnelle à la concentration de l'ion réductible,

— proportionnelle à la fréquence de renouvellement.

Ces résultats sont résumés par l'équation :

$$h = n.k.w.C. \qquad (18)$$

Pour les fréquences de renouvellement relativement lentes ($\theta > 1$ sec) un processus de diffusion vient s'ajouter au processus de convection; la hauteur de palier devient alors la somme de deux termes : — l'un de convection, l'autre de diffusion.

$$h = h_c + h_d.$$

Il faut noter qu'en polarographie classique avec l'électrode à goutte, on observe un phénomène opposé : Pour des temps de vie de gouttes supérieurs à 3 sec, l'intensité mesurée correspond uniquement à un phénomène de diffusion, mais lorsque le temps de vie diminue, Maas [39] a montré que la proportionnalité entre la hauteur de la vague de décharge et la concentration de l'ion réductible n'est plus vérifiée.

Lingane et Loveridge [40], Buckley et Taylor [41] ont confirmé ce phénomène et constaté qu'il fallait utiliser des temps de vie supérieurs à 2 sec.

« Avec des écoulements plus rapides, il y a une agitation appréciable de la solution qui perturbe la couche de diffusion et entraîne une intensité anormalement grande [42]. »

IV. — ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES COURBES TENSION-COURANT

1. — Influence des différents facteurs sur les intensités i_1, i_2 et $i_{1/2}$, de début, de fin et de demi-vague.

I. — Influence de la nature et de la concentration de l'ion réductible.

Les courbes tension-courant obtenues au cours de l'étude de l'influence de la nature et de la concentration de l'ion réductible sur la hauteur de palier, montrent que — dans le domaine de concentration étudié — l'intensité de fin de vague, i_2, est une fonction linéaire de la concentration C de l'ion réductible, tandis que l'intensité de début de vague i_1, pour un ion donné, est indépendante de la concentration de cet ion. En effet, le point figuratif de i_1 sur la courbe tension-courant est situé sur la première partie de cette courbe, appelée courant résiduel (fig. 4) : ce dernier ne doit donc dépendre que de la nature de l'ion étudié et de la composition de la solution de base.

L'intensité de demi-vague définie par la relation :

$$i_{1/2} = \frac{i_1 + i_2}{2}$$

est donc une fonction linéaire de la concentration de l'ion réductible C.

J'ai reproduit, à titre d'exemple, sur la figure 8, les courbes de variation des intensités i_1, i_2 et $i_{1/2}$ en fonction de la concentration de l'ion étudié, pour les ions Tl^+, Cd^{++}, Ni^{++} en milieu KCl 0,1 N. Pour toutes ces expériences, j'ai utilisé la cellule A et un temps de renouvellement θ de 0,6 sec.

Les équations des droites représentées sur la figure 8 sont respectivement, en exprimant i en µA,

et C en 10^{-3} M :

$$\text{pour } Tl^{+}\begin{cases} i_1 = 1{,}90 \\ i_{1/2} = 1{,}90 + 2{,}3_5 . C \\ i_2 = 1{,}90 + 4{,}7 . C \end{cases}$$

$$\text{pour } Cd^{++}\begin{cases} i_1 = 1{,}98 \\ i_{1/2} = 1{,}98 + 4{,}7 . C \\ i_2 = 1{,}98 + 9{,}4 . C \end{cases}$$

$$\text{pour } Ni^{++}\begin{cases} i_1 = 2{,}24 \\ i_{1/2} = 2{,}24 + 4{,}7 . C \\ i_2 = 2{,}24 + 9{,}4 . C. \end{cases}$$

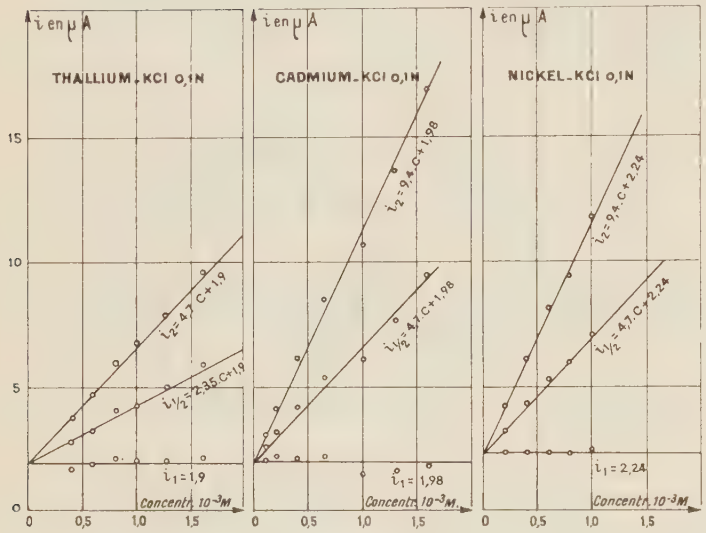


Fig. 8. — Intensités = f (Concentration).

Cellule A : θ = 0,6 s, Z = 24 mm, R_c = 16 050 Ω, R_g = 150 Ω, R = 16 200 Ω.

On constate que l'intensité i_1, pour une même solution de base, croît du thallium au nickel, c'est-à dire qu'elle est d'autant plus grande que l'ion étudié se décharge plus loin dans l'échelle des potentiels.

II. — Influence du temps de renouvellement.

Les courbes tension-courant obtenues précédemment, au cours de l'étude de l'influence du temps de renouvellement sur la hauteur de la vague, montrent que, dans le domaine où la valeur de h est proportionnelle à w, les intensités i_1, i_2, $i_{1/2}$ sont des fonctions linéaires de w, les droites représentatives des variations de ces intensités ayant même ordonnée à l'origine.

Des expériences effectuées avec la cellule B et une solution de chlorure de cadmium, de concentration 0,8. 10^{-3} M en milieu KCl 0,1 N en faisant varier le temps de renouvellement θ de 0,28 à 1,06 sec on déduit les équations suivantes :

$$\begin{cases} i_1 = 0{,}20 + 0{,}85 . w \\ i_{1/2} = 0{,}20 + 3{,}30 . w \\ i_2 = 0{,}20 + 5{,}75 . w. \end{cases} \quad (figure\ 9)$$

Les intensités i étant exprimées en μA et la fréquence de renouvellement en (seconde)$^{-1}$.

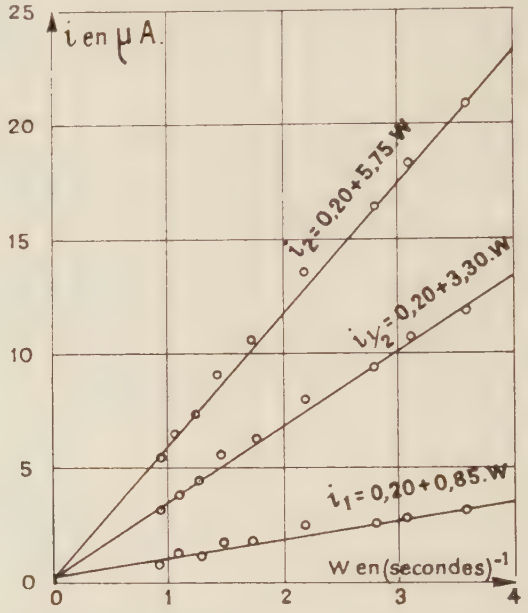


Fig. 9. — Intensités = f (Fréquence de renouvellement).

Cd^{++} $0{,}8 . 10^{-3}$ M — KCl 0,1 N

Cellule B : θ = variable, Z = 26 mm, R_c = 19 500 Ω, R_g = 150 Ω, R = 19 650 Ω.

De même les expériences effectuées avec la cellule C et une solution de chlorure de thallium, de concentration $2{,}0 . 10^{-3}$ M en milieu KCl 0,1 N, conduisent à un résultat analogue pour les valeurs de w supérieures à 1 (seconde)$^{-1}$, valeur à partir de laquelle h est proportionnel à w.

Les équations correspondantes des intensités i_1, i_2, $i_{1/2}$ sont :

$$\begin{cases} i_1 = 0{,}30 + 0{,}95 . w \\ i_{1/2} = 0{,}30 + 4{,}05 . w \\ i_2 = 0{,}30 + 7{,}15 . w. \end{cases}$$

Ces relations linéaires ne sont évidemment plus vérifiées lorsque la fréquence de renouvellement prend une valeur inférieure à 1 sec^{-1}, c'est-à-dire lorsque la hauteur de la vague n'est plus proportionnelle à w, et qu'un processus de diffusion vient se surimposer à la convection pure.

2. — Inflence des différents facteurs sur les potentiels de début, de fin et de demi-vague.

I. — Influence de la nature et de la concentration de l'ion réductible.

J'ai fait précédemment la distinction entre les potentiels expérimentaux « e » et les potentiels corrigés « E » et j'ai indiqué que l'on passait de l'un à l'autre par la correction de chute ohmique.

Si l'on trace les courbes de variation des potentiels expérimentaux de début, de fin et de demi-vague, e_1, e_2 et $e_{1/2}$ en fonction de la concentration de l'ion réductible C, on constate que :

— les potentiels de début de vague e_1 sont, pour un ion donné, indépendants de sa concentration C.

— les potentiels de demi et de fin de vague $e_{1/2}$ et e_2 sont des fonctions linéaires de la concentration de l'ion réductible, les valeurs absolues de ces potentiels augmentant avec C.

J'ai reproduit, en trait plein, sur la figure 10, les résultats obtenus avec l'ion Tl^+ en milieu KCl 0,1 N, la cellule A et un temps de renouvellement de 0,6 sec.

J'ai indiqué précédemment que les intensités de début de vague i_1 étaient indépendantes de la concentration C alors que les intensités de demi et de fin de vague $i_{1/2}$ et i_2 étaient des fonctions linéaires de la concentration C. La résistance R du circuit électrique (cellule + galvanomètre) étant constante pour des conditions expérimentales données, il s'ensuit que la valeur du produit Ri_1 est constante tandis que les valeurs des produits $Ri_{1/2}$ et Ri_2 augmentent avec C.

Les potentiels corrigés E_1, E_2 et $E_{1/2}$ sont donnés respectivement par les relations :

$$\begin{cases} E_1 = e_1 + Ri_1 \\ E_{1/2} = e_{1/2} + Ri_{1/2} \\ E_2 = e_2 + Ri_2. \end{cases}$$

Les valeurs ainsi calculées montrent que les potentiels corrigés E sont indépendants de la concentration de l'ion réductible et constants à plus ou moins 5 mV, ce qui correspond aux erreurs expérimentales.

J'ai tracé, sur la figure 10, en trait interrompu, les droites correspondant aux potentiels corrigés : on constate que les points représentatifs des valeurs calculées à partir des données expérimentales, se situent sur une parallèle à l'axe des concentrations, représentant la valeur moyenne.

Les valeurs numériques sont les suivantes :

$$\begin{cases} E_1 = -0{,}419 \pm 3 \text{ mV} \\ E_{1/2} = -0{,}470 \pm 2 \text{ mV} \\ E_2 = -0{,}521 \pm 4 \text{ mV} \end{cases}$$

les potentiels étant exprimés par rapport à l'électrode Ag/AgCl — KCl 0,1 N.

J'ai donné précédemment les équations de variation des intensités i_1, i_2 et $i_{1/2}$ correspondant à cette série d'expériences :

$$\begin{cases} i_1 = 1{,}90 \\ i_{1/2} = 1{,}90 - 2{,}35\,C \\ i_2 = 1{,}90 - 1{,}7\,C \end{cases}$$

i étant exprimé en µA et C en 10^{-3} M.

La résistance totale du circuit électrique est la

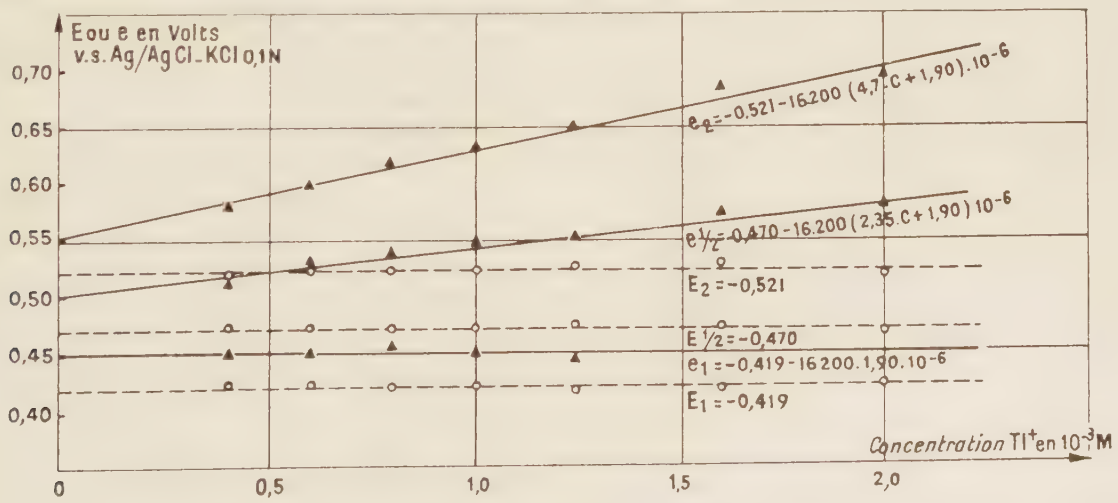


Fig. 10. — Potentiels = f (Concentration). Thallium — KCl 0,1 N.

Cellule A { θ = 0,6 s, Z = 24 mm, R_1 = 16 050 Ω, R_g = 150 Ω, R = 16 200 Ω,

TABLEAU VIII

Potentiels corrigés : Cd^{++} milieu KCl 0,1 N, temps de renouvellement $\theta = 0,6$ sec.
Électrode de référence : Ag/AgCl — KCl 0,1 N.

Cellule A				Cellule C			
C 10^{-3} M	$-E_1$ V	$-E_2$ V	$-E_{1/2}$ V	C 10^{-3} M	$-E_1$ V	$-E_2$ V	$-E_{1/2}$ V
0,20	$0,612_3$	$0,686_9$	$0,649_6$	0,20	0,600 0,602	$0,692_8$ $0,692_2$	$0,646_4$ $0,647_1$
0,40	$0,606_7$	$0,692_0$	$0,649_3$	0,32	$0,606_9$	$0,694_0$	$0,650_4$
$0,66_6$	$0,604_1$	$0,694_3$	$0,649_2$	0,80	$0,601_4$ $0,603_6$	$0,695_9$ $0,695_5$	$0,648_6$ $0,649_5$
1,00	$0,606_0$	$0,694_9$	$0,650_4$	1,00	$0,602_8$ $0,604_3$	$0,700_2$ $0,697_5$	$0,651_5$ $0,650_9$
$1,33_3$	$0,606_1$	$0,696_4$	$0,651_3$	$1,33_3$	$0,607_2$ $0,606_5$	$0,695_8$ $0,693_5$	$0,651_5$ $0,650_0$
1,60	$0,605_9$	$0,692_7$	$0,649_3$	1,60	$0,602_5$	$0,693_7$	$0,648_1$
Valeurs moy.	$0,606 \pm 0,006$	$0,694 \pm 0,007$	$0,650 \pm 0,002$	Valeurs moy.	$0,604 \pm 0,004$	$0,695 \pm 0,005$	$0,649_5 \pm 0,003$

somme des résistances de la cellule et du galvanomètre :

$$R_c = 16\,050\ \Omega ; \quad R_g = 150\ \Omega ; \quad R = 16\,200\ \Omega .$$

Les équations de variations des potentiels expérimentaux e sont donc :

$$\begin{cases} e_1 = -0,419 - 16\,200 . 1,9 . 10^{-6} = -0,450 \\ e_{1/2} = -0,470 - 16\,200\,(1,9 + 2,35 . C) . 10^{-6} \\ e_2 = -0,521 - 16\,200\,(1,9 + 4,7 . C) . 10^{-6}. \end{cases}$$

Ce sont les droites figuratives de ces équations qui sont tracées en trait plein sur la figure 10, les points représentant les valeurs expérimentales.

Le tableau VIII reproduit les valeurs des potentiels corrigés de l'ion cadmium en milieu KCl 0,1 N.

J'ai effectué la première série d'expériences avec la cellule A, la deuxième série avec la cellule C.

Dans les deux cas, le temps de renouvellement θ est 0,6 sec.

On constate que le potentiel de demi-palier $E_{1/2}$ est indépendant de la cellule utilisée : les valeurs moyennes trouvées ne diffèrent en effet que de 0,5 mV, différence bien inférieure à l'erreur moyenne. Ce résultat est analogue à celui de la polarographie classique où l'on trouve également que le potentiel de demi-vague est caractéristique de l'ion déchargé.

Comme je l'ai signalé précédemment, les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode Ag/AgCl-KCl 0,1 N, cette électrode étant utilisée comme électrode de référence en milieu chlorure de potassium.

En polarographie classique, les potentiels sont généralement exprimés par rapport à l'électrode au calomel, soit en KCl saturé, soit en KCl 1 N.

Les potentiels de ces électrodes de référence par rapport à l'électrode Ag/AgCl-KCl 0,1 N sont respectivement à 25 °C :

Hg/Hg_2Cl_2 — KCl saturé : — 0,044 V.
Hg/Hg_2Cl_2 — KCl 1 N : — 0,008 V.

Dans le tableau IX, j'ai comparé les valeurs des potentiels de demi-palier obtenues par différents auteurs avec une électrode à goutte et celles obtenues avec l'électrode étudiée. Les différences observées sont peu significatives et ne permettent pas de tirer de conclusion étant donné les écarts observés en polarographie classique selon les différents auteurs.

II. — Influence du temps de renouvellement.

a) *Faibles fréquences de renouvellement:*

Dans la série d'expériences effectuées avec une solution de TlCl $2 . 10^{-3}$ M — KCl 0,1 N, la cellule C en faisant varier le temps de renouvellement θ de

TABLEAU IX

Ion	Polarographie									Cathode renouvelée		
	Kolthoff (Polarography. 2e édit.) t = 25 °C			Meites (Polarographic Techn.) t = 25 °C			Heyrovsky (Polarography. Wien) température ambiante			t = 20 °C		
	Milieu	$^{I}E_{1/2}$	$^{II}E_{1/2}$	Milieu	$^{I}E_{1/2}$	$^{II}E_{1/2}$	Milieu	$^{III}E_{1/2}$	$^{II}E_{1/2}$	Milieu	$^{II}E_{1/2}$	Cellule
Tl^{+}	KCl 0,1 N	— 0,460	— 0,504	KCl 0,1 N KOH 1 N	— 0,46 — 0,48	— 0,504	neutre	— 0,50	— 0,508	KCl 0,1 N KCl 0,1 N	— 0,470 — 0,475	A C
Cd^{++}	KCl 0,1 N KCl 1 N	— 0,599 — 0,642	— 0,643	KCl 0,1 N KCl 1 N	— 0,60 — 0,64	— 0,644	neutre	— 0,63	— 0,638	KCl 0,1 N KCl 0,1 N	— 0,650 — 0,649	A C
Ni^{++}	perchlorates-nitrates	— 1,1	— 1,144	KCl 0,1 N (rouge méthyle 3.10^{-6})	— 1,1	— 1,144	neutre	— 1,09	— 1,098	KCl 0,1 N	— 1,023	A
Zn^{++}	KCl 0,1 N KCl 1 N	— 0,995 — 1,022	— 1,039	KCl 1 N (rouge méthyle 3.10^{-6})	— 1,00	— 1,044	neutre	— 1,06	— 1,068	KCl 0,1 N	— 1,075	A
$Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+}$	KCl 0,1 N (gélatine 10^{-4})	— 0,91	— 0,954	KCl 0,1 N (gélatine 10^{-4})	— 0,85	— 0,894				KCl 0,1 N	— 1,10	A

Nota: Les valeurs de $E_{1/2}$ sont indiquées en volt,
— précédées de I: par rapport à l'électrode Hg/Hg_2Cl_2 — KCl saturé,
— précédées de II: par rapport à l'électrode Ag/AgCl — KCl 0,1 N,
— précédées de III: par rapport à l'électrode Hg/Hg_2Cl_2 — KCl 1 N.

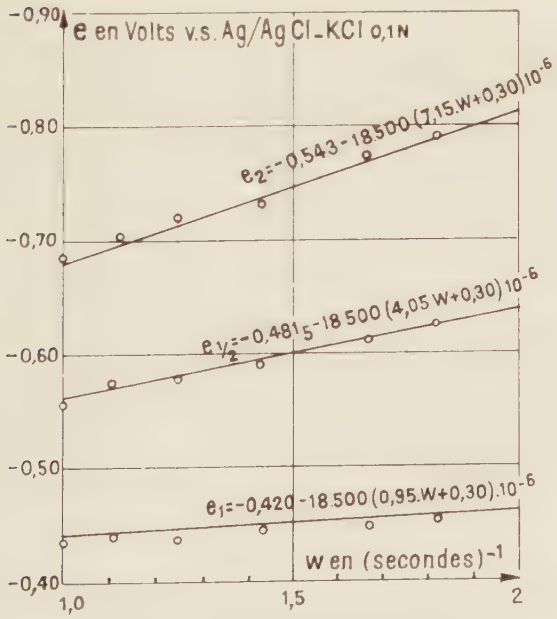


Fig. 11. — Potentiels expérimentaux - *f*(Fréquence de renouvellement).

Thallium 2.10^{-3} M — KCl 0,1 N.
θ = variable,
Cellule C: Z = 26 mm, R_r = 18 350 Ω, R_g = 150 Ω, R = 18 500 Ω.

0,55 à 3,20 sec, je vais considérer le domaine dans lequel la hauteur de la vague est proportionnelle à la fréquence *w*, c'est-à-dire celui qui correspond à des valeurs de θ comprises entre 0,55 et 1 sec.

Les courbes de variation des potentiels expérimentaux e_1, e_2, $e_{1/2}$ de début, de fin et de demi-vague en fonction de la fréquence *w*, montrent que ces potentiels sont des fonctions linéaires de *w* (fig. 11).

Les intensités i_1, i_2, $i_{1/2}$ étant des fonctions linéaires de *w*, les produits Ri_1, Ri_2, $Ri_{1/2}$ sont donc des fonctions linéaires de *w*. On constate que les potentiels corrigés obtenus à partir des potentiels expé-

TABLEAU X

θ sec	*w* sec^{-1}	$-E_1$ V	$-E_2$ V	$-E_{1/2}$ V
1,00	1,00	$0,417_6$	$0,542_8$	$0,480_2$
0,90	1,11	$0,418_6$	$0,541_7$	$0,480_2$
0,80	1,25	$0,418_9$	$0,546_8$	$0,482_9$
0,70	$1,42_9$	$0,422_4$	$0,543_0$	$0,482_6$
0,60	$1,66_7$	$0,419_7$	$0,542_1$	$0,480_9$
0,55	$1,81_8$	$0,421_6$	$0,543_7$	$0,482_6$
valeurs moy.		0,420 ± 0,003	0,543 ± 0,004	$0,481_5$ ± 0,002

rimentaux par correction de chute ohmique sont indépendants de w. Les valeurs obtenues sont reproduites dans le tableau X.

Les intensités sont données par les équations :

$$\begin{cases} i_1 = 0{,}30 + 0{,}95\,.\,w \\ i_{1/2} = 0{,}30 + 4{,}05\,.\,w \\ i_2 = 0{,}30 + 7{,}15\,.\,w. \end{cases}$$

La résistance totale du circuit est :

$$R = R_g + R_c$$

soit :

$$R = 150 + 18\,350 = 18\,500\ \Omega$$

Les potentiels expérimentaux ont respectivement pour équations :

$$\begin{cases} e_1 = 0{,}420 + 18\,500\,.(0{,}30 + 0{,}95\,.\,w)10^{-6} \\ e_{1/2} = 0{,}481_5 + 18\,500\,.(0{,}30 + 4{,}05\,.\,w)10^{-6} \\ e_2 = 0{,}543 + 18\,500\,.(0{,}30 + 7{,}15\,.\,w)10^{-6}. \end{cases}$$

b) *Grandes fréquences de renouvellement:*

La série d'expériences effectuées avec la cellule B une solution de $CdCl^2$ 0,8 . 10^{-3} M — KCl 0,1 N, montre que les potentiels expérimentaux e_1, e_2, $e_{1/2}$ varient avec la fréquence de renouvellement w, mais ces variations ne sont pas représentées par une fonction simple de w ou de θ.

Les intensités i_1, i_2 et $i_{1/2}$ étant des fonctions linéaires de w, les produits Ri_1, Ri_2 et $Ri_{1/2}$ sont également des fonctions linéaires de w.

Les valeurs des potentiels corrigés obtenus par correction de chute ohmique à partir des potentiels expérimentaux montrent que :

— le potentiel corrigé de début de vague E_1 est pratiquement constant

$$-E_1 = 0{,}604 \pm 0{,}002\ V.$$

— les potentiels corrigés de demi et de fin de vague $E_{1/2}$ et E_2 varient avec w dans des limites bien supérieures aux erreurs expérimentales :

40 mV pour E_2
20 mV pour $E_{1/2}$.

Il intervient donc, aux grandes fréquences de renouvellement, un phénomène nouveau qui entraîne des variations des potentiels corrigés de demi et de fin de vague.

J'essaierai d'expliquer plus loin les résultats ainsi observés.

3. — Influence des différents facteurs sur la pente de la vague de décharge.

La pente de la vague de décharge des courbes tension-courant a été définie précédemment comme étant le rapport de la hauteur de palier à la différence des potentiels de fin et de début de vague.

La pente apparente p est déterminée à partir des potentiels expérimentaux :

$$p = \frac{h}{e_2 - e_1} \qquad (6)$$

La pente corrigée P, ou pente vraie, est déterminée à partir des potentiels corrigés :

$$P = \frac{h}{E_2 - E_1} \qquad (7)$$

On a vu précédemment que les pentes p et P étaient liées par la relation :

$$\frac{1}{p} = R\,.\,\frac{1}{P} \qquad (8)$$

R désignant la résistance totale du circuit électrique.

I. — Influence de la concentration de l'ion réductible.

La hauteur de palier h est proportionnelle à la concentration C de l'ion réductible.

$$h = K\,.\,C \qquad (9)$$

Les potentiels corrigés E_1 et E_2 étant indépendants de cette concentration, pour un ion donné, la différence $(E_2 - E_1)$ est constante.

La pente vraie P doit donc être proportionnelle à la concentration C et négative puisque la différence $(E_2 - E_1)$ est négative.

$$P = \frac{K\,.\,C}{E_2 - E_1} = -k'\,.\,C \qquad (19)$$

J'ai reproduit, dans les tableaux XI et XII, les valeurs numériques obtenues en milieu KCl 0,1 N, avec un temps de renouvellement θ de 0,6 sec, d'une part avec le thallium et la cellule A, d'autre part avec le cadmium et la cellule C.

La dernière colonne de ces tableaux donne la valeur du rapport :

$$-P/C = k'.$$

On constate, qu'aux erreurs expérimentales près, la valeur de ce rapport est constante, dans le domaine de concentration étudié.

En exprimant les concentrations en 10^{-3} M et les pentes P en μA/V, on trouve respectivement :

(Cellule A) — pour Tl^+ $\quad P = -46{,}0_8\,.\,C$
(Cellule C) — pour Cd^{++} $\quad P = -112{,}1\,.\,C.$

TABLEAU XI

Thallium KCl 0,1 N; Cellule A; $\theta = 0{,}6$ sec.

C 10^{-3} M	h µA	$-E_2$ V	$-E_1$ V	$-(E_2 - E_1)$ V	$-P$ µA/V	$-P/C$
0,40	$1{,}9_0$	$0{,}519_5$	$0{,}422_1$	$0{,}097_4$	$19{,}5_1$	$48{,}7_8$
0,60	$2{,}7_5$	$0{,}522_2$	$0{,}420_7$	$0{,}101_5$	$27{,}0_9$	$45{,}1_5$
0,80	$3{,}7_0$	$0{,}519_8$	$0{,}419_1$	$0{,}100_7$	$36{,}7_4$	$45{,}9_3$
1,00	$4{,}7_0$	$0{,}519_9$	$0{,}419_1$	$0{,}100_8$	$46{,}6_3$	$46{,}6_3$
1,25	$5{,}9_0$	$0{,}523_0$	$0{,}418_4$	$0{,}104_6$	$56{,}4_1$	$45{,}1_3$
1,60	$7{,}5_0$	$0{,}524_9$	$0{,}416_9$	$0{,}108_0$	$69{,}4_4$	$43{,}4_0$
2,00	$9{,}3_0$	$0{,}518_6$	$0{,}420_5$	$0{,}098_1$	$94{,}8_0$	$47{,}4_0$
Valeurs moy.	$h/C = 4{,}7_0$	$0{,}521 \pm 4$ mV	$0{,}419 \pm 3$ mV	$0{,}102 \pm 6$ mV		$46{,}0_8 \pm 3$

TABLEAU XII

Cadmium KCl 0,1 N; Cellule C; $\theta = 0{,}6$ sec.

C 10^{-3} M	h µA	$-E_2$ V	$-E_1$ V	$-(E_2 - E_1)$ V	$-P$ µA/V	$-P/C$
0,20	$2{,}0_5$	$0{,}692_8$	$0{,}600_0$	$0{,}092_8$	$22{,}0_9$	$110{,}4_5$
	$2{,}1_5$	$0{,}692_2$	$0{,}602_0$	$0{,}090_2$	$23{,}8_4$	$119{,}1_8$
0,32	$3{,}12_5$	$0{,}694_0$	$0{,}606_9$	$0{,}087_1$	$35{,}8_8$	$112{,}1_2$
0,80	$8{,}1_0$	$0{,}695_9$	$0{,}601_4$	$0{,}094_5$	$85{,}7_1$	$107{,}1_4$
	$8{,}2_0$	$0{,}695_5$	$0{,}603_6$	$0{,}091_9$	$89{,}2_3$	$111{,}5_3$
1,00	$10{,}1_0$	$0{,}700_2$	$0{,}602_8$	$0{,}097_4$	$103{,}7_0$	$103{,}7_0$
	$10{,}4_0$	$0{,}697_5$	$0{,}604_3$	$0{,}093_2$	$111{,}5_9$	$111{,}5_9$
$1{,}33_3$	$13{,}6_9$	$0{,}695_8$	$0{,}607_2$	$0{,}088_6$	$153{,}5_0$	$115{,}1_5$
	$13{,}7_0$	$0{,}693_5$	$0{,}606_5$	$0{,}087_0$	$157{,}4_7$	$118{,}1_3$
1,60	$16{,}4_0$	$0{,}693_7$	$0{,}602_5$	$0{,}091_2$	$179{,}8_2$	$112{,}3_9$
Valeurs moy.	$h/C = 10{,}2_0$	$0{,}695 \pm 5$ mV	$0{,}604 \pm 4$ mV	$0{,}091 \pm 6$ mV		$112{,}1 \pm 8$

Pour introduire la relation (19) dans l'équation (8) il convient d'exprimer l'inverse de la pente apparente $1/p$ en Volt/Ampère, puisque la résistance R est exprimée en ohms. On a donc :

$$\frac{1}{p} = R + \frac{10^6}{k'C} \qquad (20)$$

équation dans laquelle on exprime : C en 10^{-3} M,
R en ohms
$1/p$ en V/A.

Cette relation montre que l'inverse de la pente apparente est une fonction linéaire de l'inverse de la concentration de l'ion réductible, la droite représentative ayant une ordonnée à l'origine égale à la résistance totale du circuit électrique.

J'ai reproduit sur la figure 12 *a* les résultats obtenus avec les ions Tl^+ et Cd^{++} en milieu KCl 0,1 N, en utilisant la cellule A et un temps de renouvellement θ de 0,6 sec.

Les points représentant les valeurs expérimentales de $1/p$ en fonction $1/C$ se situent sur deux droites :

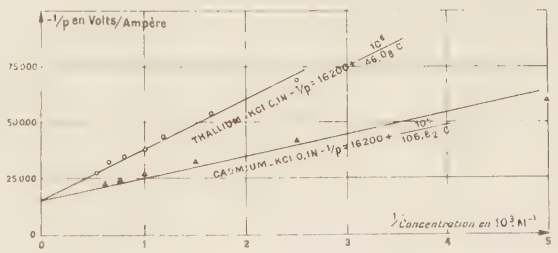


Fig. 12 *a*. — (Pente apparente)$^{-1} = f$ [(Concentration)$^{-1}$]

Thallium — KCl 0,1 N
Cadmium — KCl 0,1 N
Cellule A
$\theta = 0{,}6$ s,
Z = 24 mm,
$R_c = 16\,050\ \Omega$,
$R_g = 150\ \Omega$,
$R = 16\,200\ \Omega$.

l'une correspondant au thallium, l'autre au cadmium, de même ordonnée à l'origine, égale numériquement à la résistance totale R du circuit électrique. On a en effet :

$$R_c = 16.050\,\Omega; \quad R_g = 150\,\Omega; \quad R = 16\,200\,\Omega.$$

Les équations des droites représentatives sont respectivement :

— pour Tl^+ $\quad -1/p = 16\,200 + \dfrac{10^6}{46{,}0_8 \,.\, C}$

— pour Cd^{++} $\quad -1/p = 16\,200 + \dfrac{10^6}{106{,}8_2 \,.\, C}$

Dans les mêmes conditions expérimentales, les ions Ni^{++} et Zn^{++} fournissent des résultats analogues et conduisent respectivement aux équations suivantes :

— pour Ni^{++} $\quad -1/p = 16\,200 + \dfrac{10^6}{106{,}1 \,.\, C}$

— pour Zn^{++} $\quad -1/p = 16\,200 + \dfrac{10^6}{68{,}1_2 \,.\, C}$

Les courbes obtenues en utilisant la cellule C sont analogues. Les valeurs numériques seules diffèrent, la résistance totale du circuit électrique n'étant pas la même, on a en effet :

$R_c = 18.350\ \Omega$; $\quad R_g = 150\ \Omega$; $\quad R = 18\,500\ \Omega$.

Les droites représentant la variation de $-1/p$ en fonction de $1/C$ ont respectivement pour équations :

— pour Tl^+ $\quad -1/p = 18\,500 + \dfrac{10^6}{50{,}0 \,.\, C}$

— pour Cd^{++} $\quad -1/p = 18\,500 + \dfrac{10^6}{112{,}1 \,.\, C}$

La figure 12 *b* reproduit les résultats obtenus avec l'ion Tl^+ en milieu KOH 1 N, la cellule A, et un temps de renouvellement $\theta = 0{,}6$ sec.

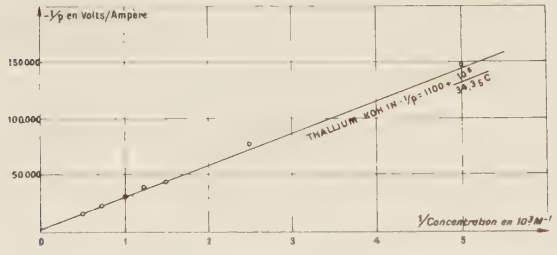


Fig. 12 *b*. — (Pente apparente)$^{-1} = f$ [(Concentration)$^{-1}$.]
Thallium — KOH 1 N.
Cellule A : $\theta = 0{,}6$ s, Z = 24 mm, $R_c = 950\ \Omega$, $R_g = 150\ \Omega$, $R = 1\,100\ \Omega$,

L'équation de la droite représentative est :

$$-1/p = 1\,100 + \frac{10_6}{34{,}3_5 \,.\, C}$$

La résistance totale du circuit électrique est en effet :

$R_c = 950\ \Omega$; $\quad R_g = 150\ \Omega$; $\quad R = 1\,100\ \Omega$.

II. — Influence du temps de renouvellement.

a) *Faibles fréquences de renouvellement :*

Comme précédemment, dans la série d'expériences effectuées avec une solution de TlCl 2.10^{-3} M — KCl 0,1 N, la cellule C, en faisant varier le temps de renouvellement θ de 0,55 à 3,20 sec, je vais considérer le domaine dans lequel la hauteur de la vague h est proportionnelle à la fréquence de renouvellement w, c'est-à-dire pour des temps de renouvellement inférieurs à une seconde.

On a :

$$h = 6{,}20 \,.\, w; \qquad (13)$$

pour $w > 1$ .sec $^{-1}$.

J'ai indiqué que, dans ce même domaine, les potentiels corrigés de début et de fin de vague E_1 et E_2 sont indépendants de w.

$$E_2 = -0{,}543\ V \qquad E_1 = -0{,}420\ V.$$

La différence $(E_2 - E_1)$ est donc constante et a pour valeur :

$$E_2 - E_1 = -0{,}123\ V.$$

La pente vraie P doit donc être proportionnelle à la fréquence de renouvellement w.

$$P = \frac{h}{E_2 - E_1} = \frac{6{,}20 \,.\, w}{-0{,}123} = -50{,}4 \,.\, w$$

soit

$$P = -k'' \,.\, w. \qquad (21)$$

Dans cette équation on exprime :

P en $\mu A/V$,
w en (seconde)$^{-1}$.

Sur la figure 13, j'ai tracé la droite ainsi calculée, les points représentant les valeurs expérimentales.

J'ai indiqué précédemment que pour les valeurs de w inférieures à l'unité, la hauteur de la vague h est supérieure à celle calculée à partir de l'équation (13); les pentes correspondant au même domaine doivent donc avoir des valeurs supérieures à celles calculées à partir de l'équation (21). Les points expérimentaux se situent bien au-dessus de la droite calculée. Cependant, il n'existe pas de relation simple reliant P et w ou θ.

J'ai également indiqué que les potentiels expérimentaux e_1 et e_2 étaient des fonctions linéaires de w : la pente apparente p varie donc avec w. En combinant les relations (8) et (21) on obtient :

$$-1/p = R + \frac{1}{k'' \,.\, w} \qquad (22)$$

Cette équation montre que la courbe représentative de la variation de $1/p$ en fonction de $1/w$ doit

être une droite dont l'ordonnée à l'origine est numériquement égale à la résistance totale du circuit électrique.

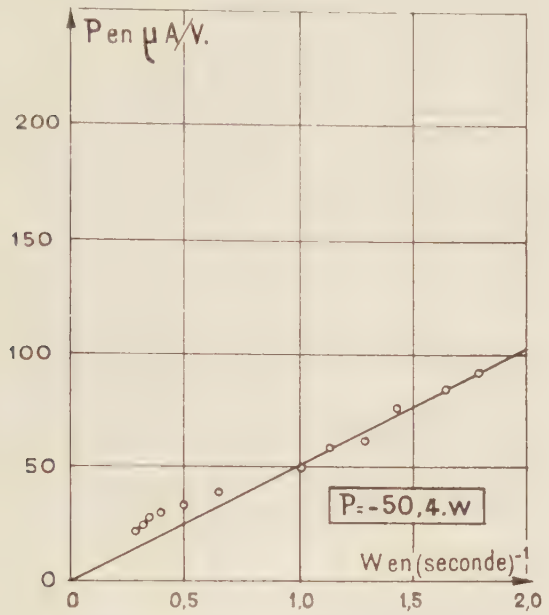


Fig. 13. — Pente corrigée = f (Fréquence de renouvellement).
Tl^+ 2.10^{-3} M — KCl 0,1 N.
θ = variable,
Cellule C : Z = 26 mm, R_c = 18 350 Ω, R_g = 150 Ω, R = 18 500 Ω.

Les valeurs expérimentales conduisent à l'équation :

$$-1/p = 18\,500 + \frac{10^6}{50{,}4\,.\,w}$$

Les résistances correspondant aux conditions expérimentales de ces expériences sont :

$R_c = 18\,350\ \Omega$; $R_g = 150\ \Omega$; $R = 18\,500\ \Omega$

b) *Grandes fréquences de renouvellement :*

Les expériences effectuées en faisant varier le temps de renouvellement θ entre 0,28 et 1,06 sec en utilisant la cellule B et une solution de $CdCl_2$ $0{,}8.10^{-3}$ M — KCl 0,1 N, ont montré que :

— la hauteur de la vague h est proportionnelle à la fréquence de renouvellement w.

$$h = K'\,.\,w \qquad (12)$$
$$K' \quad 1{,}90$$

— les potentiels expérimentaux e_2 et e_1 de fin et de début de vague varient avec la fréquence de renouvellement w, mais que leurs variations ne sont pas représentées par des fonctions simples de w ou de θ.

— les potentiels corrigés E_2 et E_1, obtenus par correction de chute ohmique à partir des potentiels expérimentaux, dépendent également de w.

Il n'existe donc pas de relation simple permettant de représenter les variations des pentes P et p en fonction de w ou de θ.

J'aborderai l'étude de ces résultats expérimentaux après avoir expliqué les variations des valeurs des potentiels corrigés.

4. — Résumé des principaux résultats expérimentaux.

— *Hauteur de la vague de décharge.*

Elle est donnée par l'équation :

$$h = n\,.\,k\,.\,w\,.\,C$$

pour $w > 1\ \text{sec}^{-1}$, soit $\theta < 1$ sec.

— *Intensité de début, de demi et de fin de vague.* i_1, $i_{1/2}$ et i_2.

L'intensité de début de vague i_1 :
— est indépendante de la concentration de l'ion réductible C,
— est une fonction linéaire de la fréquence de renouvellement w.

Les intensités de demi et de fin de vague $i_{1/2}$ et i_2 :
— sont des fonctions linéaires de la concentration de l'ion réductible C,
— sont des fonctions linéaires de la fréquence de renouvellement w.

— *Potentiels corrigés de début, de demi et de fin de vague,* E_1, $E_{1/2}$ et E_2 :

— sont indépendants de la concentration de l'ion réductible C,
— sont indépendants de la fréquence de renouvellement w pour w compris entre 1 et 1,82 sec^{-1}, c'est-à-dire θ compris entre 0,55 et 1 seconde.

— *Potentiels expérimentaux de début, de demi et de fin de vague,* e_1, $e_{1/2}$ et e_2.

e_1 : — est indépendant de la concentration de l'ion réductible,
— est une fonction linéaire de la fréquence de renouvellement w.

$e_{1/2}$ et e_2 : — sont des fonctions linéaires de la concentration de l'ion réductible C,
— sont des fonctions linéaires de la fréquence de renouvellement w pour w compris entre 1 et 1,82 sec^{-1}, c'est-à-dire θ compris entre 0,55 et 1 sec.

— *Pente vraie P.*

P : — est proportionnelle à la concentration de l'ion réductible C,
— est proportionnelle à la fréquence de renouvellement w dans le domaine $1 < w < 1{,}82$ sec^{-1}, c'est-à-dire $0{,}55 < \theta < 1$ sec.

— *Pente apparente p.*

L'inverse de la pente apparente $1/p$, est une fonction linéaire de l'inverse de la concentration de l'ion réductible $1/C$. L'ordonnée à l'origine de la droite représentative a pour valeur la résistance totale du circuit électrique R.

L'inverse de la pente apparente $1/p$ est une fonction linéaire de l'inverse de la fréquence de renouvellement, $1/w$, dans le domaine $1 < w < 1{,}82$ sec^{-1}, c'est-à-dire $0{,}55 < \theta < 1$ sec. L'ordonnée à l'origine de la droite représentative a pour valeur la résistance totale du circuit électrique R.

V. — ÉQUATION DES COURBES TENSION-COURANT

1. — Étude de la variation du poids du mercure s'écoulant d'un capillaire en fonction du temps de formation de la goutte.

En polarographie classique, on suppose que l'écoulement du mercure dans un capillaire obéit à la loi de Poiseuille, ce qui conduit à admettre que le poids d'une goutte est indépendant de son temps de formation.

L'application de la loi de Poiseuille revient à faire une double approximation :

— on admet que la vitesse du mercure, le long des parois, est nulle, bien que le mercure ne mouille pas le verre,
— on néglige l'énergie cinétique du mercure à la sortie du capillaire.

Ces approximations sont valables en polarographie classique, car le temps de formation de goutte est relativement long (3 à 6 sec), mais elles entraînent des erreurs d'autant plus importantes que le temps de formation de la goutte est plus faible. Dans ce travail, j'ai utilisé des temps de formation beaucoup plus rapides qu'en polarographie classique, compris entre 0,28 et 3 sec.

Je n'ai pas trouvé dans la littérature traitant de ce sujet, de renseignements directement utilisables. La majeure partie des travaux effectués sur ce sujet l'a été en vue de déterminer des tensions superficielles, donc avec des temps de formation de goutte très lents. D'autres travaux ont été effectués, dans le cadre de la polarographie classique, en particulier par Mass [39]. Ils conduisent à admettre que le poids d'une goutte de mercure est indépendant de son temps de formation, ce dernier étant compris entre 2 et 8 sec.

Abonnenc [43] et Ollivier [44] ont étudié la variation du poids d'une goutte de liquide en fonction de son temps de formation. Ces travaux ont été effectués avec des solutions aqueuses, la comparaison avec l'écoulement du mercure n'est pas possible à cause des différences de densité et de tension superficielle.

Différents auteurs ont signalé l'intervention d'un « effet cinétique » dans le cas d'écoulements rapides, mais n'ont pas donné de renseignements quantitatifs à ce sujet. C'est pourquoi j'ai cherché à déterminer expérimentalement la variation du poids d'une goutte de mercure s'écoulant d'un capillaire, en fonction du temps de formation de cette goutte, celui-ci variant entre 0,3 et 3 sec, domaine correspondant aux expériences mentionnées précédemment.

I. — Mode opératoire.

Les diamètres intérieur et extérieur du capillaire utilisé ont été déterminés à l'aide d'un microscope dont la combinaison objectif-oculaire micrométrique a été étalonnée par comparaison avec une division micrométrique étalonnée.

J'ai trouvé :

diamètre intérieur $= 0{,}075 \pm 0{,}002$ mm.
diamètre extérieur $= 0{,}340 \pm 0{,}002_5$ mm.

Le capillaire est relié à un réservoir rempli de mercure (purifié comme décrit précédemment) par un tube souple, de manière à pouvoir faire varier la pression de mercure, donc le temps de formation de la goutte.

L'extrémité du capillaire plonge dans un récipient contenant une solution aqueuse de chlorure de potassium 0,1 N de même pureté que celui utilisé précédemment (trois cristallisations dans l'eau bidistillée).

Dans le récipient contenant la solution de KCl et à l'aplomb du capillaire, j'ai placé une petite coupelle préalablement lavée au mélange sulfochromique, soigneusement lavée, séchée et pesée. Elle est destinée à recevoir le mercure s'écoulant du capillaire.

Afin de pouvoir déclencher le chronomètre au moment de la chute de la première goutte de mercure recueillie dans la coupelle, j'ai placé, sous l'extrémité du capillaire, une petite spatule de verre, selon un axe faisant un angle d'environ 45° avec la verti-

cale : les gouttes de mercure s'écoulant du capillaire frappent la spatule et s'écoulent dans le récipient à côté de la coupelle. Il suffit de tirer ou de repousser légèrement la spatule, celle-ci étant maintenue parallèlement à elle-même par un guide, pour que le mercure tombe à côté ou dans la coupelle. Ce dispositif permet d'éliminer totalement l'erreur sur le nombre de gouttes écoulées pour les temps de formation compris entre 3 et 1 sec, et de réduire cette erreur à :

— 2 gouttes pour les temps de formation compris entre 1 et 0,4 sec.

— 4-5 gouttes pour les temps de formation compris entre 0,4 et 0,3 sec.

Pour chaque valeur du temps de formation, j'ai recueilli un nombre N de gouttes compris entre 50 et 500. J'ai déterminé le temps d'écoulement T de ces N gouttes à l'aide d'un chronomètre au 1/20 de sec.

Le mercure recueilli est lavé à l'eau bidistillée, séché. Son poids P est déterminé par pesée au 1/10 de mg.

Je désignerai par :

θ = Temps de formation d'une goutte

$$\theta = T/N,$$

w = Fréquence

$$w = 1/\theta = N/T,$$

m_g = Masse d'une goutte

$$m_g = P/N,$$

m_s = Masse de mercure écoulée par sec.

$$m_s = P/T.$$

Les résultats expérimentaux montrent que :

— pour θ variant de 3 à 0,3 sec,
m_s varie de 3,3 à 24,5 mg par sec,
m_g varie de 9,67 à 7,61 mg.

On peut donc dire que la masse de la goutte varie d'environ 25 % quand le temps de formation de celle-ci passe de 3 à 0,3 sec.

L'équation de la courbe $m_g = f(w)$ n'ayant pu être déterminée par une méthode algébrique, j'ai cherché à prévoir — par des considérations théoriques la forme de la courbe représentative.

II. — Considérations théoriques sur la masse d'une goutte de mercure s'écoulant d'un capillaire.

Les expériences mentionnées ci-dessus ont montré que la masse d'une goutte de mercure diminue quand son temps de formation diminue. Cette variation de masse s'explique aisément par l'intervention d'un phénomène cinétique : l'écoulement du mercure devenant plus rapide, la vitesse v dans le capillaire augmente, l'énergie cinétique du mercure augmente avec le carré de cette vitesse.

On considérera qu'au moment où une goutte de mercure se détache d'un capillaire plongeant dans une solution aqueuse (KCl 0,1 N) le poids apparent de cette goutte est équilibré par les forces dues à la tension interfaciale mercure-solution diminuées d'une force F_c due à l'énergie cinétique du mercure.

$$P_g - X = 2\pi r_i \sigma - F_c \qquad (23)$$

P_g = poids de la goutte de mercure

$$P_g = m_g \cdot \gamma,$$

γ = accélération de la pesanteur

$$\gamma = 980{,}665 \text{ cm/sec}^2,$$

X = poussée d'Archimède

$$X = P_g \cdot d/\mu = m_g \gamma d/\mu,$$

μ = masse spécifique du mercure

$$\mu = 13{,}595 \text{ g/cm}^3,$$

d = masse spécifique de la solution,

r_i = rayon intérieur du capillaire,

σ = tension interfaciale mercure-solution.

L'équation précédente peut se mettre sous la forme :

$$m_g\left(1 - \frac{d}{\mu}\right)\gamma = 2\pi r_i \sigma - F_c \qquad (24)$$

— équation dans laquelle il faut évaluer la force F_c.

Dans le capillaire, le mercure possède une vitesse moyenne d'écoulement v donnée par le volume de mercure écoulé par seconde et par unité de surface.

La surface de la section droite du capillaire est :

$$A = \pi r_i^2.$$

La masse de mercure écoulée par seconde est :

$$m_s = m_g \cdot w = \frac{m_g}{\theta}.$$

Le volume de mercure écoulé par seconde est :

$$U_s = \frac{m_s}{\mu} = \frac{m_g}{\theta\mu}.$$

La vitesse moyenne du mercure dans le capillaire est donc :

$$v = \frac{U_s}{A} = \frac{m_g}{\theta\mu \cdot \pi r_i^2}. \qquad (25)$$

Cette vitesse v n'est pas négligeable du fait de la faible section du capillaire. Le mercure possède une énergie cinétique proportionnelle au carré de cette vitesse :

$$\varepsilon = 1/2\, m \cdot v^2.$$

Selon Ollivier (44) cette énergie cinétique créerait sur la base de la goutte de mercure une pression hydrodynamique que l'on désignera par : f_c.

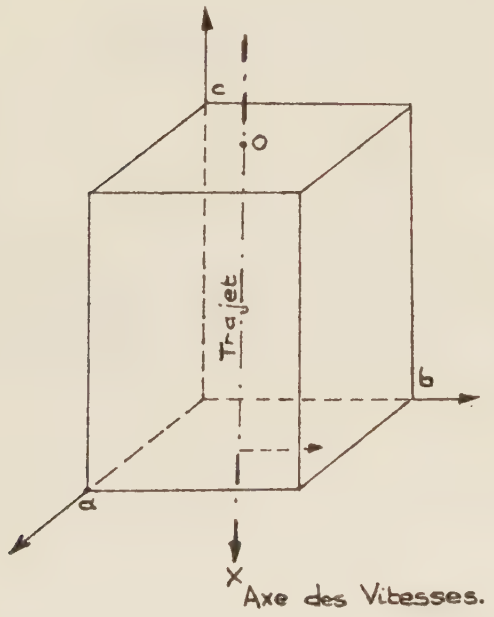
En première approximation, la surface d'application de cette pression peut être considérée comme la projection de la section du capillaire sur la partie inférieure de la goutte. On a donc :

$$F_c = f_c . \pi r_i^2 \qquad (26)$$

Pour évaluer la pression f_c, on assimilera la goutte à un élément de volume parallépipédique de côtés a, b, c et on considérera un atome de mercure de masse m, situé en O, à la sortie du capillaire.

Cet atome possède une vitesse v et en première approximation on peut considérer son trajet comme étant vertical jusqu'à la base de la goutte (plan ab), puis horizontal dans ce plan. L'axe des vitesses étant l'axe OX, la vitesse de l'atome considéré varie de v à 0.

La force mise en œuvre est : $F_1 = m\gamma$.



L'accélération est :

$$\gamma = \frac{dv}{dt} = \frac{v}{\Delta t}$$

Pour parcourir la distance c, correspondant à la hauteur de la goutte, il faut un temps :

$$\Delta t = \frac{c}{v}$$

d'où

$$\gamma = \frac{v}{\Delta t} = \frac{v^2}{c}$$

on a donc :

$$F_1 = m . \frac{v^2}{c} .$$

La goutte de mercure étant constituée de n atomes, la force correspondante est :

$$F_n = n . m . \frac{v^2}{c} = M . \frac{v^2}{c}$$

M étant la masse des n atomes constituant la goutte.

La pression créée par unité de surface est :

$$f_n = \frac{F_n}{ab} = \frac{Mv^2}{abc} = \frac{M}{V} . v^2$$

V = volume de l'élément parallépipédique considéré.

Le rapport M/V est égal à la masse spécifique du mercure μ. On a donc :

$$f_n = \mu . v^2 .$$

Ce raisonnement montre donc que l'énergie cinétique du mercure crée sur la base de la goutte une pression proportionnelle à la masse spécifique du mercure et au carré de la vitesse d'écoulement du mercure.

Pour tenir compte des approximations faites dans la démonstration précédente, on introduira un coefficient de proportionnalité k.

On écrira :

$$f_c = k . \mu . v^2 \qquad (27)$$

et

$$F_c = k . \pi r_i^2 . \mu . v^2 . \qquad (28)$$

Cependant, la formation d'une goutte est un phénomène complexe et le trajet des atomes de mercure n'est évidemment pas aussi simple que celui que je viens de décrire : chaque atome de mercure a tendance à rebondir sur la partie inférieure de la goutte, donc à effectuer un trajet vertical vers le haut de la goutte, trajet aussitôt perturbé par les atomes qui continuent à s'échapper du capillaire.

L'axe des vitesses étant OX, la vitesse d'un atome ne varie donc pas entre v et 0, mais entre v et $-\alpha v$. La variation totale de vitesse est donc :

$$v = v + \alpha v = v(1 + \alpha) \qquad 0 < \alpha < 1.$$

J'ai désigné par c le trajet vertical correspondant à la hauteur de la goutte. Le trajet réel sera donc de la forme :

$$c = c + \beta c = c(1 + \beta) \qquad 0 < \beta < 1.$$

Le coefficient β ayant une valeur numérique très faible, car le trajet de remontée d'un atome de mercure est nécessairement petit.

Le coefficient de proportionnalité k est donc de la forme :

$$k = \frac{1+\alpha}{1+\beta} \qquad 0 < \alpha < 1, \qquad 0 < \beta < 1.$$

On a donc :

$$1 < k < 2.$$

En combinant les équations (24) et (28) on obtient :

$$m_g(\mu - d)\gamma = 2\pi r_i \mu\sigma - k\pi r_i^2 . \mu^2 v^2 \qquad (29)$$

$$m_g = \frac{2\pi r_i . \mu\sigma}{(\mu - d)\gamma} - k . \frac{\pi r_i^2 . \mu^2}{(\mu - d)\gamma} v^2 \qquad (30)$$

Equation de la forme :

$$m_g = b - kav^2. \qquad (31)$$

L'équation (31) montre que la courbe représentant les variations de la masse d'une goutte de mercure m_g en fonction du carré de la vitesse moyenne d'écoulement du mercure dans le capillaire, est une droite d'ordonnée à l'origine :

$$b = \frac{2\pi r_i . \mu\sigma}{(\mu - d)\gamma} \qquad (32)$$

le coefficient a est défini par la relation :

$$a \qquad \frac{\pi r_i^2 \mu^2}{(\mu - d)\gamma} . \qquad (33)$$

La pente expérimentale de la droite représentative permet donc de calculer la valeur numérique du coefficient de proportionnalité k. Il convient de noter que l'ordonnée à l'origine b représente la masse m_g de la goutte de mercure pour un écoulement infiniment lent. C'est la masse de la goutte idéale.

Le calcul numérique des coefficients a et b à partir des équations (32) et (33) fait intervenir les valeurs suivantes :

r_i 1/2 · 0,0075 cm
$\gamma = 980{,}665$ cm/sec²
$\mu = 13{,}595$
$d = 1{,}003$
$\sigma = 370 \pm 10$ dynes/cm.

La valeur de la tension interfaciale : mercure-solution aqueuse KCl 0,1 N, a été calculée à partir des valeurs indiquées :

— d'une part dans les « Tables Annuelles Internationales de Constantes et Données Numériques » volume XII (1935-1936) partie 7, p. 21 (1937).

— d'autre part dans les « Physikalisch Tabellen » de Landolt-Bornstein (volume 1912, p. 130, tableau 51),

la valeur de σ n'étant pas donnée pour une concentration de KCl = 0,1 N, j'ai procédé par interpolation graphique.

Les valeurs ainsi obtenues varient de 362 à 381 dynes/cm.

J'ai adopté comme valeur moyenne :

$$\sigma = 370 \pm 10 \text{ dynes/cm},$$

l'erreur relative maxima étant de 2,7 %, précision suffisante pour le calcul de a et b.

On trouve ainsi :

$$a_{\text{calculé}} = 0{,}66 . 10^{-6}; \qquad b_{\text{calculé}} = 9{,}6 \text{ mg}.$$

J'ai reproduit la courbe obtenue à partir des valeurs expérimentales sur la figure 14. On constate

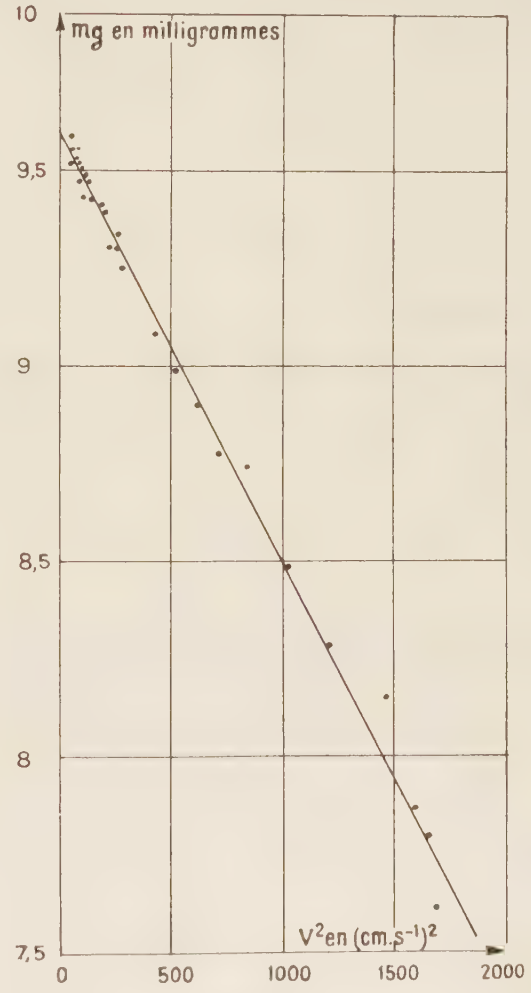


Fig.14.

Masse goutte mercure = f [(vitesse mercure dans capillaire)²].
Écoulement dans solution KCl 0,1 N.

Capillaire $\begin{cases} \theta_{int} = 0{,}076 \text{ mm.} \\ \theta_{ext} = 0{,}340 \text{ mm.} \end{cases}$ $m_g = b - kav^2$ $\begin{cases} a = 1{,}1 . 10^{-6}. \\ b = 9{,}6 \\ k = 1{,}66. \end{cases}$

que les points expérimentaux se placent sensiblement sur une droite :

— d'ordonnée à l'origine $b_{\text{expérimental}} = 9{,}6$ mg,
— et de pente $a_{\text{expérimental}} = 1{,}1 \cdot 10^{-6}$

La concordance entre les valeurs calculée et observée de b est excellente.

La comparaison entre $a_{\text{calculée}}$ et $a_{\text{expérimental}}$ conduit à adopter pour k la valeur numérique :

$$k = \frac{a_{\text{exp.}}}{a_{\text{cal.}}} = \frac{1{,}1 \cdot 10^{-6}}{0{,}66 \cdot 10^{-6}} = 1{,}66.$$

La valeur k, comprise entre 1 et 2, est en accord avec le calcul effectué précédemment.

Si, dans l'équation (29) on explicite la vitesse moyenne d'écoulement v donnée par l'équation (25), on obtient l'équation suivante :

$$m_g(\mu - d)\gamma = 2\pi r_i \mu\sigma - k\pi r_i^2 \mu^2 \cdot \frac{m_s^2}{(\mu\pi r_i^2)^2}$$

qui combinée avec la relation :

$$m_g = \theta \cdot m_s$$

peut s'écrire :

$$m_s^2 + 2\theta m_s \frac{(\mu - d)\gamma \cdot \pi r_i^2}{2k} - \frac{2\pi^2 r_i^3 \mu\sigma}{k} = 0 \qquad (34)$$

Équation de la forme :

$$m_s^2 + 2\theta m_s \alpha - \beta = 0.$$

Les valeurs numériques des coefficients α et β sont :

$$\alpha = 0{,}1639; \qquad \beta = 0{,}3147 \cdot 10^{-2}.$$

L'équation précédente n'admet qu'une racine positive :

$$m_s = -\alpha\theta + \sqrt{\alpha^2\theta^2 + \beta}. \qquad (35)$$

Cette relation donne la masse de mercure écoulée par seconde du capillaire, m_s, en fonction du temps de formation de la goutte, θ.

J'ai tracé sur la figure 15 la courbe calculée à partir de cette équation, les points indiqués correspondent aux valeurs expérimentales.

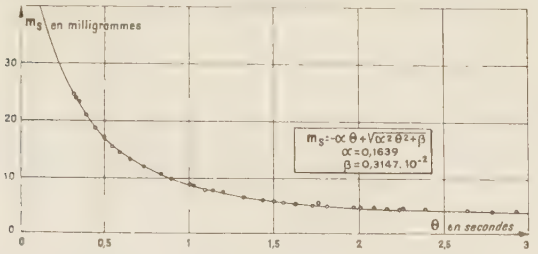


Fig. 15. — Masse mercure écoulée par seconde = f (temps de vie de goutte).
Écoulement dans solution KCl 0,1 N.
Capillaire : $\phi_{\text{int}} = 0{,}075$ mm. $\phi_{\text{ext}} = 0{,}340$ mm.

L'équation (35) montre que lorsque θ tend vers zéro, m_s tend vers une limite non nulle.

$$\theta \to 0, \qquad m_s \to \sqrt{\beta} = \sqrt{\frac{2\pi^2 r_i^3 \cdot \mu\sigma}{k}}.$$

La valeur numérique de cette limite est :

$$m_s = 56{,}1 \text{ mg.}$$

Cette limite correspond à la masse de mercure écoulée par seconde pour le premier débit continu; la masse de la goutte m_g tend alors vers zéro.

La vitesse moyenne du mercure dans le capillaire pour le premier débit continu est donnée par l'équation :

$$b - kav^2 = 0$$

soit

$$v = \sqrt{\frac{b}{ka}} = \sqrt{\frac{0{,}0096}{1{,}1 \cdot 10^{-6}}} = 93{,}42 \text{ cm/sec.}$$

Au contraire, lorsque θ tend vers l'infini, on peut dans l'équation (35) négliger β devant $\alpha^2\theta^2$. On a alors :

$$m_s = -\alpha\theta + \alpha\theta = 0$$

donc pour :

$$\theta \to +\infty; \qquad m_s \to 0.$$

La vitesse moyenne du mercure dans le capillaire tend également vers zéro. On a vu précédemment que la masse de la goutte de mercure tend vers la masse de la goutte idéale.

$$m_g \to 9{,}6 \text{ mg.}$$

L'équation (35) reliant m_s et θ est donc bien définie aux limites.

Si, dans cette équation, on remplace le temps de formation θ par la fréquence :

$$w = 1/\theta$$

on a :

$$m_s = \frac{(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2} - \alpha}{w} \qquad (36)$$

et

$$m_g = \frac{(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2} - \alpha}{w^2} \qquad (37)$$

C'est sous ces formes que seront utilisées, par la suite, ces deux relations.

2. — Équation de la courbe tension-courant.

Si l'on considère la réduction d'un ion métallique M^{n+} en métal, ce métal étant soluble dans le mercure, la réaction à l'électrode est représentée par l'équation :

$$M^{n+} + ne + Hg \to M(Hg)$$

M(Hg) désignant l'amalgame formé.

Le potentiel E de l'électrode est donné par la loi de NERNST :

$$E = E_a^0 - \frac{RT}{nF} \text{Log.} \frac{C_a . f_a}{C^0 . f . a_{H_g}} \qquad (38)$$

Dans cette équation :

C_a = concentration de l'amalgame formé,
C^0 = concentration de la solution au voisinage de la cathode,
f_a, f = coefficients d'activité correspondants,
E_a^0 = potentiel standard de l'amalgame formé,
a_{H_g} = activité du mercure dans l'amalgame formé.

L'amalgame formé étant très dilué, a_{H_g} est peu différent de l'activité du mercure pur et peut être considéré comme égal à l'unité, et l'équation précédente devient :

$$E = E_a^0 - \frac{RT}{nF} \text{Log.} \frac{C_a . f_a}{C^0 . f} \qquad (39)$$

La concentration de l'amalgame formé, C_a, est :

— proportionnelle à l'intensité I,
— inversement proportionnelle à la masse de mercure écoulée par seconde m_s.

On peut donc écrire :

$$C_a = K' . \frac{I}{m_s}$$

m_s est lié à la fréquence de renouvellement w, par la relation (36)

$$m_s = \frac{(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2} - \alpha}{w}$$

on a donc :

$$C_a = K' I . \frac{w}{(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2} - \alpha} . \qquad (40)$$

I. — Intensité.

Pour mettre l'équation (39) sous la forme $E = f(I)$, il est nécessaire d'exprimer la concentration de la solution au voisinage de l'électrode, C^0, en fonction de l'intensité I.

D'une manière générale, les ions peuvent atteindre la surface d'une électrode selon trois processus :

— le courant de migration proportionnel au nombre de transport des ions considérés,
— le courant de diffusion dû au gradient de concentration existant entre la solution appauvrie au voisinage de l'électrode et le corps de la solution,
— le courant de convection dû à l'agitation de la solution.

Dans le cas de l'électrode étudiée, le courant de migration est rendu négligeable par l'excès d'électrolyte indifférent contenu dans la solution. D'autre part les résultats expérimentaux ont montré que le processus de diffusion n'intervenait pas aux fréquences de renouvellement utilisées. Seules les forces de convection assumeraient le transport des ions au voisinage de la cathode.

Ainsi que je l'ai indiqué précédemment, la chute d'une goutte de mercure dans le tube semi-capillaire a une double influence :

— renouveler la surface de l'électrode,
— assurer l'homogénéité de la solution par destruction de la couche de diffusion.

On peut donc considérer que chaque goutte de mercure entraîne dans sa chute un certain volume v de solution fraiche, de concentration C. Le liquide étant incompressible, le volume de solution contenu dans le tube semi-capillaire reste constant : il s'expulse donc un volume égal de solution appauvrie, de concentration C^0.

A la chute de chaque goutte de mercure, il pénètre donc dans le tube semi-capillaire :

$$k\ (C - C^0) \text{ ions réductibles,}$$

soit par seconde :

$$kw\ (C - C^0) \text{ ions réductibles,}$$

w étant la fréquence de renouvellement.

En chaque point de la vague de décharge, l'intensité I est proportionnelle à cette quantité et au nombre d'électrons n mis en jeu par la réaction à l'électrode.

$$I = nKw(C - C^0).$$

Relation qui permet d'exprimer C^0 :

$$C^0 = C - \frac{I}{nKw} . \qquad (41)$$

En combinant les équations (39, 40) et (41), on obtient :

$$E = E_a^0 - \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{f_a}{f} . \frac{nKK'w^2}{(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2} - \alpha} . \frac{I}{nKwC - I} \qquad (42)$$

— Relation que l'on peut écrire :

$$\frac{nF}{RT} (E_a^0 - E) = \text{Log} . \frac{f_a}{f} . \frac{nKK'w^2}{(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2} - \alpha} . \frac{I}{nKwC - I}$$

$$\frac{f_a}{f} . \frac{nKK'w^2}{(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2} - \alpha} . \frac{I}{nKwC - I} = e^{nF(E_a^0 - E)/RT}$$

— Relation qui permet d'obtenir I :

$$nKK'w^2 I = nKwC[(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2} - \alpha] \frac{f}{f_a} e^{nF(E_a^0 - E)/RT}$$

$$I[(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2} - \alpha] \frac{f}{f_a} e^{nF(E_a^0 - E)/RT}$$

$$I = \frac{nKwC[(\alpha^2 + \beta w^2)^{12} - \alpha] \cdot \frac{f}{f_a} e^{nF(E_a^0 - E)/RT}}{nKK'w^2 + [(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2} - \alpha] \cdot \frac{f}{f_a} e^{nF(E_a^0 - E)/RT}}$$

II. — Intensité limite.

L'intensité I peut être écrite sous la forme :

$$I = \frac{nKwC}{1 + \frac{nKK'w^2}{[(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2} - \alpha] \frac{f}{f_a} \cdot e^{nF(E_a^0 - E)/RT}}} \quad (43)$$

Cette dernière expression montre que, lorsque le potentiel E tend vers moins l'infini, l'exponentielle tend vers plus l'infini, et le dénominateur tend vers l'unité. L'intensité I tend donc vers une limite, qui sera désignée par I_L, ayant pour expression :

$$I_L = nKwC. \quad (44)$$

L'intensité limite est proportionnelle :

— au nombre d'électrons n mis en jeu par la réaction à l'électrode,

— à la concentration C des ions M^{n+} contenus dans la solution,

— à la fréquence de renouvellement w.

C'est la relation trouvée expérimentalement, donnant la hauteur de la vague (équation 18).

III. — Potentiel de demi-palier.

En tenant compte de l'équation (44), le potentiel de l'électrode E donné par la relation (42) devient :

$$E = E_a^0 - \frac{RT}{nF} \text{Log} \cdot \frac{f_a}{f} \cdot \frac{nKK'w^2}{(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2} - \alpha} \cdot \frac{I}{I_L - I}. \quad (45)$$

Le potentiel de demi-vague, défini par $I = 1/2 . I_L$ a pour expression :

$$E_{1/2} = E_a^0 - \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{f_a}{f} \cdot \frac{nKK'w^2}{(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2} - \alpha} \quad (46)$$

$$E_{1/2} = E_a^0 - \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{f_a}{f} nKK' + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2} - \alpha}{w^2} \quad (47)$$

En tenant compte de l'équation (37) on peut faire apparaître la masse d'une goutte de mercure m_g :

$$E_{1/2} = E_a^0 - \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{f_a}{f} nKK' + \frac{RT}{nF} \text{Log} \, m_g. \quad (48)$$

Cette équation montre que, pour un ion donné, le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ est :

— indépendant de la concentration C des ions M^{n+}, c'est le résultat trouvé expérimentalement;

— dépend de la fréquence de renouvellement w, la variation étant proportionnelle à celle du logarithme de la masse de la goutte de mercure.

Le calcul de cette variation sera fait ultérieurement, et comparé aux variations observées expérimentalement.

IV. — Équation logarithmique.

En introduisant l'équation (46) dans la relation (45) cette dernière devient :

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{I}{I_L - I} \quad (49)$$

relation qui montre que la courbe :

$$E = f\left(\text{Log} \cdot \frac{I}{I_L - I}\right)$$

doit être une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale au potentiel de demi-vague $E_{1/2}$, et dont la pente est : — RT/nF.

Par différentiation de l'équation (49) on obtient :

$$\frac{dE}{dI} = -\frac{RT}{nF}\left[\frac{1}{I} + \frac{1}{I_L - I}\right]$$

$$\frac{d^2E}{dI^2} = \frac{RT}{nF}\left[\frac{1}{I^2} - \frac{1}{(I_L - I)^2}\right].$$

La dérivée seconde s'annule pour $I = I_L/2$.

Le milieu de la vague, défini par $I_{1/2}$ et $E_{1/2}$ est donc un point d'inflexion.

V. — Pente de la vague.

La pente de la vague est donnée par la valeur de la dérivée dI/dE autour de $E_{1/2}$.

$$\frac{dI}{dE} = -\frac{nF}{RT} . I . \frac{I_L - I}{I}.$$

La valeur de cette dérivée pour $I = I_L/2$ est :

$$\left(\frac{dI}{dE}\right)_{1/2} = -\frac{nF . I_L}{RT . 4}$$

soit, en tenant compte de l'équation (44) :

$$\left(\frac{dI}{dE}\right)_{1/2} = -\frac{nF}{4\,RT} \cdot nKwC. \quad (50)$$

La pente de la vague est proportionnelle :

— à la concentration des ions réductibles C,

— à la fréquence de renouvellement w.

On retrouve les résultats expérimentaux résumés par les équations (19) et (21).

VI. — Variation du $E_{1/2}$ avec la fréquence de renouvellement.

L'équation (47) donnant le potentiel de demi-vague

peut s'écrire :

$$E_{1/2} = A + \frac{RT}{nF} \text{Log} . \frac{(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2} - \alpha}{w^2}$$

A, désignant l'ensemble des termes constants.

Pour connaître le sens de la variation de $E_{1/2}$, avec w, il faut déterminer le signe de la dérivée première.

$$\frac{dE_{1/2}}{dw} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{w^2}{(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2} - \alpha} \cdot \frac{\beta w^3 (\alpha^2 + \beta w^2)^{-1/2} - 2w[(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2} - \alpha]}{w^4}$$

$$= - \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{w} \left[2 - \frac{\beta w^2}{(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2} [(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2} - \alpha]} \right].$$

Pour simplifier cette expression, on décompose βw^2 sous forme de produit, selon l'identité :

$$[(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2} + \alpha] [(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2} - \alpha] = (\alpha^2 + \beta w^2) - \alpha^2 = \beta w^2$$

$$\frac{dE_{1/2}}{dw} = - \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{w} \left[2 - \frac{[(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2} + \alpha][(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2} - \alpha]}{(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2} [(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2} - \alpha]} \right]$$

$$\frac{dE_{1/2}}{dw} = - \frac{RT}{nF} \cdot \frac{(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2} - \alpha}{w(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2}}.$$

a) *Signe de la dérivée.*

Puisque

$$(\alpha^2 + \beta w^2)^{1/2} > \alpha$$

la dérivée est négative, et $E_{1/2}$ décroît quand w croît. Mais le potentiel de demi-palier est négatif, donc la valeur absolue de $E_{1/2}$ croît en même temps que w.

b) *Calcul numérique :*

Pour calculer la variation du $E_{1/2}$ avec w, on utilisera l'équation (48) écrite sous la forme :

$$E_{1/2} = A + \frac{RT}{nF} \text{Log} \, m_g = A + \frac{RT}{nF} \text{Log} \, m_s . \theta$$

m_s, qui représente la masse de mercure écoulée par seconde du capillaire de renouvellement, est donnée par la relation (35).

$$m_s = - \alpha \theta + \sqrt{\alpha^2 \theta^2 + \beta}$$

les coefficients α et β étant donnés respectivement par :

$$\alpha = \frac{(\mu - d) . \gamma . \pi r_t^2}{2k} \qquad \beta = \frac{2 \pi^2 r_t^3 \mu \sigma}{k}$$

L'étude expérimentale de l'influence du temps de renouvellement sur les courbes tension-courant a été effectuée avec un capillaire de diamètre intérieur :

$$\emptyset_{\text{capillaire}} \quad 0{,}088_4 \text{ mm} \pm 0{,}002$$

soit

$$r_t = 0{,}0044_2 \text{ cm.}$$

Les autres conditions expérimentales étant identiques à celles utilisées pour l'étude de la variation de la masse de mercure écoulée d'un capillaire, en fonction du temps de formation de la goutte, les autres données numériques sont celles indiquées page 92.

Elles conduisent aux valeurs suivantes :

$$\alpha = 0{,}2277_3 \qquad \beta = 0{,}005152_6.$$

On a donc :

$$m_s = - 0{,}2277_3 \theta + \sqrt{0{,}05186_1 \theta^2 + 0{,}005152_6}.$$

L'unité de masse correspondant au systéme pratique volt-ampère est égale à 10^{-11} g. La masse de la goutte : $m_g = m_s . \theta$ sera donc exprimée avec cette unité.

L'équation (48) ne permettant de calculer que les variations du potentiel de demi-vague, on prendra arbitrairement comme origine la valeur correspondant à $w = 1$ sec^{-1}, $\theta = 1$ sec.

Les variations du $E_{1/2}$ seront calculées à partir de cette valeur choisie comme origine.

Le tableau XIII reproduit les valeurs ainsi obtenues pour :

$$0 < \theta < 3 \text{ sec,}$$
$$- \alpha > w > 0{,}33_3 \text{ sec}^{-1}.$$

Les valeurs ainsi obtenues montrent que la variation de $E_{1/2}$ avec w est tout à fait négligeable pour :

$2 > w > 0{,}33_3$ sec^{-1} ; c'est-à-dire $0{,}50 < \theta < 3$ sec.

Elle ne devient de l'ordre de quelques millivolts que pour :

$$w > 2 \text{ sec}^{-1}, \quad \text{soit} \quad \theta < 0{,}50 \text{ sec.}$$

Ceci explique pourquoi les courbes tension-courant obtenues avec l'ion Tl^+ en faisant varier θ entre 0,55 et 3,20 sec ont conduit à des valeurs de $E_{1/2}$ constantes dans le domaine considéré ; les variations sont beaucoup trop faibles pour pouvoir être observées expérimentalement.

Au contraire, les courbes tension-courant obtenues aux grandes fréquences de renouvellement avec l'ion Cd^{++} ont mis en évidence une variation du $E_{1/2}$ d'une vingtaine de millivolts, le temps de renouvellement étant compris entre 1,06 et 0,28 sec.

Le calcul précédent conduit à un déplacement total de 3 mV pour un ion divalent : la variation observée est donc bien supérieure, et ne peut être

TABLEAU XIII

θ sec	w sec^{-1}	m_s mg.	m_g mg.	m_g 10^{-11} g	$\frac{RT}{F}$ log. m_g / $\frac{RT}{F}\times M-0{,}05816$ (à 20° C)	$\Delta E_{t/2}$ en mV $n = 1$
0	∞	71,78	0	0		
0,25	4	$34{,}68_6$	$8{,}67_1$	$8{,}67_1.10^8$	0,51984	— 6,11
0,50	2	$20{,}73_7$	$10{,}36_8$	$10{,}36_8.10^8$	0,52435	— 1,60
0,75	$1{,}33_3$	$14{,}47_1$	$10{,}85_3$	$10{,}85_3.10^8$	0,52551	— 0,44
1	1	$11{,}04_5$	$11{,}04_5$	$11{,}04_5.10^8$	0,52595	0
1,50	$0{,}66_6$	$7{,}46_1$	$11{,}19_1$	$11{,}19_1.10^8$	0,52628	+ 0,33
2	0,50	$5{,}62_2$	$11{,}24_4$	$11{,}24_4.10^8$	0,52640	+ 0,45
3	$0{,}33_3$	$3{,}76_1$	$11{,}28_3$	$11{,}28_3.10^8$	0,52649	+ 0,54

expliquée par la diminution de la masse de la goutte de mercure.

Ces résultats m'ont conduit à penser que la résistance de la cellule pouvait ne pas être indépendante de la fréquence de renouvellement.

VI. — INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS ET ÉTUDE DE LA RÉVERSIBILITÉ DE L'ÉLECTRODE

1. — Étude de la résistance de la cellule.

La résistance de la cellule R_c a été mesurée au pont de Kohlrausch sans renouvellement de la cathode.

On peut se demander comment varie cette résistance lorsqu'une goutte de mercure provenant du capillaire de renouvellement se trouve dans la colonne semi-capillaire liquide.

En effet, la goutte de mercure obstrue partiellement le semi-capillaire, et par conséquent diminue la section droite de la colonne liquide, ce qui doit entraîner une augmentation de la résistance.

Soit τ le temps d'écoulement d'une goutte de mercure dans le semi-capillaire, c'est-à-dire le temps d'obstruction de celui-ci, et R_1 la valeur de la résistance de la cellule pendant ce temps.

Les gouttes de mercure s'échappent du capillaire de renouvellement avec une fréquence : $w = 1/\theta$.

Pendant le temps t, il tombe un nombre de gouttes t/θ. Le temps d'obstruction du semi-capillaire est donc :

$$\frac{t.\tau}{\theta}$$

temps pendant lequel la cellule présente une résistance R_1.

Le temps pendant lequel le semi-capillaire est libre est :

$$t - \frac{t.\tau}{\theta},$$

la résistance de la cellule étant alors celle mesurée au pont de Kohlrausch qui a été désignée par R_c.

La valeur moyenne de la résistance de la cellule dans le temps, qui sera désignée par R_m est :

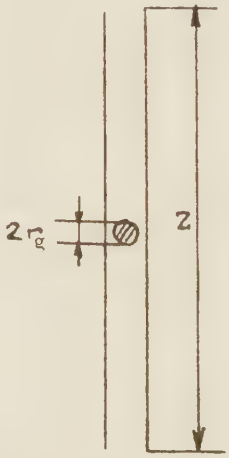
$$R_m = \frac{1}{t}\left[R_c\left(t - \frac{t\tau}{\theta}\right) + R_1\frac{t\tau}{\theta}\right]$$

$$R_m = R_c - (R_1 - R_c)\frac{\tau}{\theta}.$$

La détermination de R_m revient donc au calcul de R_1 et à la connaissance de τ.

I. — Évaluation de R_1.

On considérera le semi-capillaire de hauteur Z quand celui-ci est partiellement obstrué par une



goutte de mercure, supposée sphérique, de rayon r_g.

La résistance R_1 peut être décomposée en deux termes,

— l'un R_2 correspondant à la hauteur libre du semi-capillaire $Z - 2r_y$

— l'autre R_3 correspondant à la partie obstruée du capillaire sur une hauteur égale à $2r_y$.

$$R_1 = R_2 + R_3.$$

Le rayon de la goutte, calculée à partir de sa masse est d'environ 0,5 mm, et Z est compris entre 24 et 26 mm. On peut donc, en première approximation, négliger $2r_y$ devant Z, et confondre R_2 avec R_c, résistance mesurée sans renouvellement. L'erreur introduite est de 4 %.

$$R_1 = R_c + R_3.$$

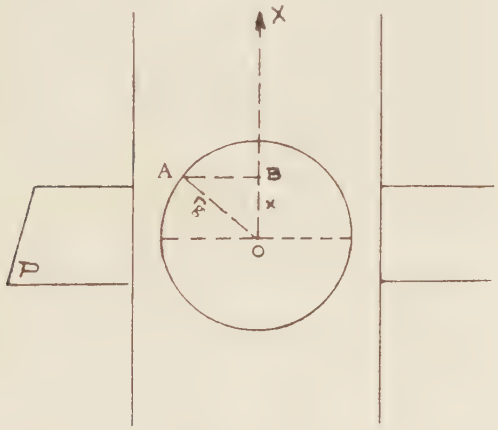
La résistance moyenne devient :

$$R_m = R_c + R_3 \cdot \frac{\tau}{\theta}. \qquad (51)$$

II. — Évaluation de R_3.

Soit :

O le centre de la goutte, supposée sphérique,
r_y son rayon,
r_i le rayon intérieur du semi-capillaire.



Le plan P normal à l'axe du semi-capillaire, et passant par le centre de la goutte, est un plan de symétrie; on fera donc le calcul de $1/2\ R_3$ suivant la direction positive de l'axe OX.

Soit S_y l'aire de la section droite de la goutte au plan de cote x.

On a :

$$\overline{AB}^2 = r_y^2 - x^2$$
$$S_y = \pi(r_y^2 - x^2).$$

Quand on passe du plan de cote x au plan de cote $x + dx$, la variation de résistance est :

$$dR_3 = \rho \cdot \frac{dx}{\pi r_i^2 - \pi(r_y^2 - x^2)} = \frac{\rho}{\pi} \cdot \frac{dx}{r_i^2 - r_y^2 + x^2}$$

ρ désignant la résistivité de la solution contenue dans le semi-capillaire.
x est compris entre 0 et r_y. En intégrant entre ces limites, il vient

$$1/2\ R_3 = \frac{\rho}{\pi} \int_0^{r_y} \frac{dx}{r_i^2 - r_y^2 + x^2}$$

$$R_3 = \frac{2\rho}{\pi} \frac{1}{\sqrt{r_i^2 - r_y^2}} \left[\text{arc tg} \frac{x}{\sqrt{r_i^2 - r_y^2}} \right]_0^{r_y}$$

$$R_3 = \frac{2\rho}{\pi} \frac{1}{\sqrt{r_i^2 - r_y^2}} \text{arc tg} \frac{r_y}{\sqrt{r_i^2 - r_y^2}}. \qquad (52)$$

En combinant les équations (51) et (52) l'expression de R_m devient :

$$R_m = R_c + \left[\frac{2\rho}{\pi} \frac{1}{\sqrt{r_i^2 - r_y^2}} \text{arc tg} \frac{r_y}{\sqrt{r_i^2 - r_y^2}} \right] \frac{\tau}{\theta}. \qquad (53)$$

III. — Évaluation de τ.

Si la goutte de mercure tombe librement dans le tube semi-capillaire, elle acquiert une vitesse constante V donnée par la loi de Stokes.

$$V = \frac{2g\,a^2\,(d_1 - d_2)}{9\eta}$$

a = rayon de la goutte sphérique en cm,
d_1 = densité de la sphère,
d_2 = densité du milieu environnant,
η = viscosité du milieu, en poise,
g = accélération de la pesanteur.

Dans le cas d'une goutte de mercure de rayon 0,05356 cm, tombant dans une solution de chlorure de potassium 0,1 N, les valeurs numériques sont les suivantes :

a = 0,05356 cm,
d_1 = 13,595.
d_2 = 1,003,
η = 0,00998$_4$ poises, (International Critical Tables V, p. 67).
g = 980,665 cm/sec.

La vitesse de chute de la goutte de mercure calculée par la loi de Stokes est de :

V = 788,5 cm/sec.

Pour parcourir une distance de 26 mm, égale à la hauteur Z de solution dans le tube semi-capillaire, la goutte de mercure mettrait un temps :

τ = 0,0033 sec.

Or, expérimentalement, le temps τ observé est de l'ordre du dixième et non du millième de seconde. Ceci montre que la loi de STOKES n'est pas applicable dans ce cas.

En effet, le diamètre de la goutte de mercure étant voisin du diamètre intérieur du tube semi-capillaire, l'effet de paroi devient prédominant.

TABLEAU XIV

θ sec	w sec^{-1}	τ mesurée $l = 40$ cm sec	τ mesuré $l = 80$ cm sec	τ calculé Z = 26 mm sec
2,80	$0,357_1$	$2,8_0$	$5,6_0$	$0,18_2$
2,08	$0,480_8$	$2,6_0$	$5,3_0$	$0,17_2$
		$2,7_0$		
1,00	1,00	$2,5_0$	$5,0_0$	$0,16_2$
$0,78_5$	$1,273_9$	$2,4_5$	$4,8_0$	$0,15_6$
			$4,9_0$	$0,15_9$
0,58	$1,724_1$	$2,2_0$	$4,4_0$	$0,14_3$
		$2,3_0$	$4,6_0$	$0,14_9$
0,32	$3,125_0$	$1,9_5$	$3,8_0$	$0,12_3$
			$4,0_0$	$0,13_0$

J'ai donc été conduite à déterminer expérimentalement la valeur de τ. Afin de pouvoir mesurer ce temps avec une précision suffisante, j'ai utilisé un tube semi-capillaire d'environ un mètre de long, sur lequel j'ai tracé des repères tous les 20 cm. Ce tube étant rempli d'une solution de KCl 0,1 N, j'ai mesuré le temps écoulé entre le passage d'une goutte devant deux repères distants de 40 cm, puis de 80 cm, afin de vérifier que le vitesse de la goutte de mercure est bien constante. Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un chronomètre au 1/20 de sec.

La vitesse de chute variant avec le volume de la goutte, j'ai fait varier le temps de formation de cette goutte entre 0,3 et 3 sec.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

— solution : KCl 0,1 N,
— semi-capillaire : diamètre intérieur = $1,17_5$ mm,
— capillaire de renouvellement :
diamètre intérieur = 0,075 mm,
diamètre extérieur = 0,340 mm.

Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau XIV.

Dans la dernière colonne, on a calculé le temps d'écoulement pour une distance Z = 26 mm.

Les valeurs ainsi obtenues permettent de tracer la courbe représentant les variations du temps d'obstruction τ pour Z = 26 mm, en fonction du temps de renouvellement θ.

L'équation (53) permet donc de calculer la valeur de la résistance moyenne R_m de la cellule, en fonction de la fréquence de renouvellement w.

2. — Calcul de la résistance moyenne de la cellule B et interprétation des courbes obtenues aux grandes fréquences de renouvellement.

La série d'expériences réalisée aux grandes fréquences de renouvellement a été effectuée avec la cellule B, et une solution $CdCl^2$ $0,8.10^{-3}$ M — KCl 0,1 N en faisant varier θ entre 0,28 et 1,06 sec.

I. — Calcul de R_m.

Le calcul numérique de la résistance moyenne de la cellule B, à l'aide de l'équation (53), dans les conditions expérimentales utilisées, fait intervenir les données suivantes :

R_r : Résistance de la cellule mesurée au pont de Kohlrausch sans renouvellement, $R = 19\,500\ \Omega$

ρ : Résistivité de la solution : pour KCl 0,1 N $\Lambda_{20} = 116,7$ $\rho = 85,69\,\Omega$ cm

r_i : Rayon intérieur du semi-capillaire, $r_i = 0,5 \times 1,206_2$ mm. $r = 0,0603_1$ cm

r_g : Rayon de la goutte supposée sphérique.
Il a été calculé à partir du volume de la goutte, volume déduit de la masse de celle-ci obtenue à partir de la courbe $m_s = f(\theta)$ reproduite précédemment (fig. 15).

Les valeurs numériques sont reproduites dans le tableau XV :

TABLEAU XV

θ sec	sec^{-1}	m_s mg	m_g mg	U_g mm^3	r_g mm	R_3 ohms	τ sec.	$R_3\,\tau/\theta$ ohms	R_m ohms.
0,280	$3,571_4$	26,4	$7,39_2$	0,5437	0,5063	$1658,9_1$	0,124	734,7	20 234,7
0,326	$3,067_5$	24,0	$7,82_4$	0,5755	0,5160	$1794,1_8$	$0,128_5$	707,2	20 207,2
0,356	$2,809_0$	22,4	$7,97_4$	0,5866	0,5193	$1844,4_4$	0,132	683,9	20 183,9
0,460	$2,173_9$	18,6	$8,55_6$	0,6293	0,5316	$2066,8_2$	$0,140_5$	631,3	20 131,3
0,570	$1,754_4$	15,6	$8,89_2$	0,6541	0,5384	$2215,5_9$	$0,147_5$	573,3	20 073,3
0,680	$1,470_6$	13,4	$9,11_2$	0,6702	0,5429	$2326,3_9$	$0,152_5$	521,7	20 021,7
0,800	$1,250_0$	11,4	$9,12_0$	0,6708	0,5431	$2330,5_3$	0,157	457,4	19 957,4
0,920	$1,086_9$	10,0	9,20	0,6767	0,5446	$2372,9_1$	$0,160_5$	414,0	19 914,0
1,06	$0,943_4$	8,8	$9,32_8$	0,6861	0,5471	$2444,0_5$	$0,163_5$	377,0	19 877,0

Les valeurs du produit $R_3\tau/\theta$ figurent dans l'avant dernière colonne. Ce produit, qui représente en fait la résistance additionnelle due à la présence d'une goutte de mercure dans la colonne semi-capillaire liquide, croît avec la fréquence de renouvellement w.

On constate que sa valeur numérique varie du simple au double quand θ diminue de 1,06 à 0,28 sec.

Cette variation de résistance entraîne des corrections de chute ohmique d'autant plus importantes que, pour les faibles valeurs de θ, les intensités sont les plus grandes.

Il faut donc calculer les corrections de chute ohmique en tenant compte de cette variation de résistance, pour savoir dans quelle mesure elle est responsable des déplacements de potentiels observés.

La résistance totale du circuit électrique est alors :

$$R' = R_m + R_y,$$
$$R' = R_c + R_3\tau/\theta + R_y,$$
$$R' = R_3\,\tau/\theta + 19\,650\ \Omega.$$

Les résistances R et R′ ne diffèrent que par le terme $R_3\tau/\theta$.

J'ai reproduit dans le tableau XVI les valeurs des potentiels E et E′ ainsi calculées.

TABLEAU XVI

Cd^{++}. Milieu KCl 0,1 N. Cellule B. Électrode de référence : Ag/AgCl — KCl 0,1 N.

θ sec.	w sec^{-1}	i_2 µA	i_1 µA	$i_{1/2}$ µA	$-E_2$ V	$-E_1$ V	$-E_{1/2}$ V	$R_3\tau/\theta$ Ω	R′ Ω	$-E'_2$ V	$-E'_1$ V	$-E'_{1/2}$ V
0,280	$3,571_4$	$20,7_5$	$3,1_9$	$11,9_7$	$0,731_2$	$0,604_7$	$0,667_9$	734,7	$20\,384,_7$	$0,715_9$	$0,602_4$	$0,659_1$
0,326	$3,067_5$	$18,0_0$	$2,8_6$	$10,4_0$	$0,720_7$	$0,605_5$	$0,663_1$	707,2	$20\,357,_2$	$0,708_0$	$0,603_5$	$0,655_8$
0,356	$2,809_0$	$16,4_0$	$2,5_6$	$9,4_8$	$0,713_9$	$0,604_8$	$0,659_4$	683,9	$20\,333,_9$	$0,702_7$	$0,603_0$	$0,652_9$
0,460	$2,173_9$	$13,4_0$	$2,5_0$	$7,9_5$	$0,706_0$	$0,604_4$	$0,655_2$	631,3	$20\,281,_3$	$0,697_5$	$0,602_8$	$0,650_2$
0,570	$1,754_4$	$10,5_0$	$1,7_6$	$6,1_3$	$0,700_0$	$0,604_7$	$0,652_3$	573,3	$20\,223,_3$	$0,694_0$	$0,603_7$	$0,648_8$
0,680	$1,470_6$	$9,1_0$	$1,7_0$	$5,4_0$	$0,697_8$	$0,604_2$	$0,651_0$	521,7	$20\,171,_7$	$0,693_0$	$0,603_3$	$0,648_2$
0,800	$1,250_0$	$7,4_0$	$1,2_0$	$4,3_0$	$0,696_2$	$0,604_6$	$0,650_3$	457,4	$20\,107,_4$	$0,692_8$	$0,604_1$	$0,648_4$
0,920	$1,086_9$	$6,4_0$	$1,1_8$	$3,7_9$	$0,692_5$	$0,602_5$	$0,647_5$	414,0	$20\,064,_0$	$0,689_9$	$0,602_0$	$0,646_0$
1,06	$0,943_4$	$5,5_0$	$0,8_3$	$3,16_5$	$0,692_0$	$0,602_2$	$0,647_1$	377,0	$20\,027,_0$	$0,690_0$	$0,601_9$	$0,645_9$
Valeurs moyennes						$0,604_2$ ± 2 mV				0,693 ± 5 mV	0,603 ± 1 mV	0,648 ± 2,5 mV

II. — Calcul des potentiels corrigés.

Afin de mettre en évidence l'importance de la correction due au terme $R_3\tau/\theta$, on désignera par :

$$E_2,\ E_1,\ E_{1/2}.$$

les potentiels corrigés obtenus en supposant la résistance de la cellule constante et égale à R_c. La résistance totale du circuit électrique est alors :

$$R = R_c + R_y,$$
$$R = 19\,500 + 150 = 19\,650\,\Omega.$$

et par :

$$E'_2,\ E'_1,\ E'_{1/2},$$

les potentiels corrigés obtenus en tenant compte de la variation de la résistance de la cellule avec la fréquence de renouvellement.

Comme je l'avais noté précédemment, la valeur obtenue pour le potentiel E_1 est sensiblement constante.

$$E_1 \quad -0,604_2 \pm 2\ \text{mV}.$$

Les intensités i_1 étant faibles, les corrections dues au terme $R_3\tau/\theta$ sont peu importantes, et E'_1 est constant, la valeur moyenne étant légèrement plus faible.

$$E'_1 \quad -0,603 \pm 1\ \text{mV}.$$

On constate au contraire que les variations de E_2, qui étaient de 40 mV, et celles de $E_{1/2}$ qui étaient de 20 mV, sont abaissées respectivement à :

26 mV pour E'_2,
13 mV pour $E'_{1/2}$.

Si donc la variation de la résistance de la cellule avec la fréquence de renouvellement n'explique pas entièrement les déplacements de potentiels observés, elle contribue sûrement dans une grande mesure à ces déplacements.

L'ensemble des résultats expérimentaux a montré que l'erreur moyenne sur la détermination des potentiels corrigés E était de ± 5 mV. Etant données les corrections faites, l'erreur sur les potentiels E′ est certainement supérieure à cette valeur.

On peut donc considérer que, pour $\theta \geqslant 0{,}46$ sec, les potentiels E'_2 et $E'_{1/2}$ sont constants et indépendants de la fréquence de renouvellement.

Les valeurs moyennes obtenues sont :

$$-E'_2 = -0{,}693 \pm 5 \text{ mV},$$
$$-E'_1 = -0{,}603 \pm 1 \text{ mV},$$
$$-E'_{1/2} = -0{,}648 \pm 2{,}5 \text{ mV}.$$

Pour $\theta \leqslant 0{,}36$ sec, on observe donc un léger déplacement de potentiels. Ces expériences correspondant à des renouvellements très rapides, on peut penser que l'électrode devient alors irréversible, si bien que son potentiel n'obéit plus à la loi de Nernst : cette loi suppose en effet que l'électrode est en équilibre avec la solution environnante.

Le renouvellement rapide de la surface de l'électrode, et la perturbation de la solution qu'entraîne ce renouvellement peut donc gêner l'établissement de cet équilibre, ce qui expliquerait les déplacements de potentiels observés.

III. — Potentiels expérimentaux.

Les potentiels corrigés E' étant constants pour $\theta \geqslant 0{,}46$ sec, les potentiels expérimentaux dans ce domaine sont donnés respectivement par :

$$e_2 = E'_2 - R'i_2,$$
$$e_{1/2} = E'_{1/2} - R'i_{1/2} \quad \text{avec} \quad R' = R_c + R_g + R_3\tau/\theta,$$
$$e_1 = E'_1 - R'i_1,$$

les intensités i_1, $i_{1/2}$ et i_2 sont des fonctions linéaires de w; mais la résistance R_3 n'est pas une fonction simple de w, et le temps d'obstruction τ a été déterminé expérimentalement.

Les équations des potentiels expérimentaux e ne peuvent donc pas être explicitées simplement en fonction de w.

IV. — Pentes des courbes tension-courant.

La pente vraie d'une courbe est définie par rapport aux potentiels corrigés E' :

$$P' = \frac{h}{E'_2 - E'_1}.$$

La hauteur de la vague h est proportionnelle à la fréquence de renouvellement w, et les potentiels E'_2 et E'_1 sont constants pour $\theta \geqslant 0{,}46$ sec.

La pente vraie dans ce domaine doit donc être proportionnelle à w.

$$P' = \frac{4{,}90 \cdot w}{-0{,}090} = -54{,}4_4 \cdot w.$$

Pour $\theta \leqslant 0{,}365$ sec, la différence $(E'_2 - E'_1)$ augmente en valeur absolue, avec w. Les valeurs des pentes sont donc inférieures à celles calculées d'après l'équation précédente.

Les résultats sont reproduits sur la figure 16 : on constate que pour $w \leqslant 2$ (secondes)$^{-1}$, les points expérimentaux sont situés sur la droite d'équation :

$$P' = -54{,}4_4 \cdot w.$$

Pour $w \geqslant 2$ (secondes)$^{-1}$, les points expérimentaux sont au-dessous de cette droite.

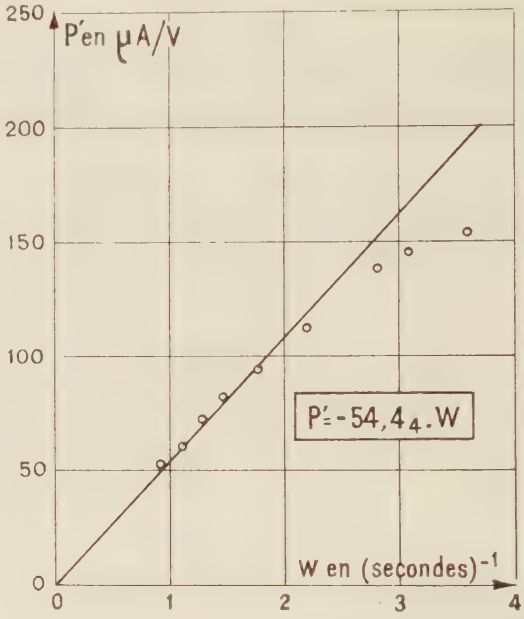


Fig 16. — Pente corrigée = f (Fréquence de renouvellement)
Cd^{++} 0,8.10^{-3} M — KCl 0,1 N.

Cellule B { θ = variable, Z = 26 mm., R_c = 19 500 Ω, R_g = 150 Ω, R = 19 650 Ω, R' = 19 650 + $R_3\tau/\theta$.

V. — Pente apparente des courbes tension-courant.

Afin de tenir compte de la résistance additionnelle $R_3\tau/\theta$, la relation (8) reliant P et p :

$$-\frac{1}{p} = -\frac{1}{P} + R$$

doit s'écrire, puisque les résistances en série sont des quantités additives :

$$-\frac{1}{p} - R_3\tau/\theta = -\frac{1}{P} + R$$

Les pentes apparentes des courbes tension-courant sont donc données par l'équation :

$$\frac{1}{p} - R_3\tau/\theta = 19\,650 + \frac{10^6}{54{,}4_4 \cdot w}.$$

Les résultats sont reproduits sur la figure 17. La droite tracée est celle dont l'équation figure ci-dessus.

Les valeurs de la différence $(-1/p - R_3\tau/\theta)$ sont représentées par des points.

Les croix représentent les valeurs de $1/p$ sans correction $R_3\tau/\theta$.

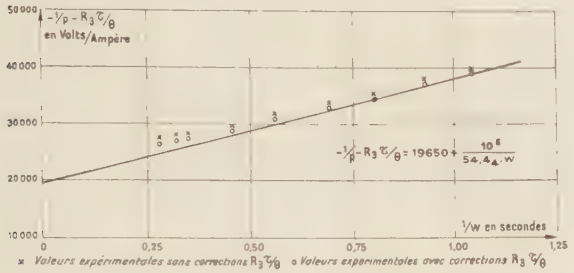


Fig. 17. — (Pente apparente)$^{-1}$ = f [(Fréquence de renouvellement)$^{-1}$].

Cd^{++} $0{,}8.10^{-3}$ M — KCl 0,1 N.

Cellule B : θ = variable. Z = 26 mm, R_c = 19 500 Ω, R_g = 150 Ω, R = 19 650 Ω, R' = 19 650 + $R_3\tau/\theta$.

On constate que toutes les valeurs obtenues sans correction sont au-dessus de la droite calculée. En tenant compte du terme correctif : $R_3\tau/\theta$, les valeurs expérimentales se situent sensiblement sur la droite calculée, pour $\theta > 0{,}4$ sec.

VI. — Conclusion.

Les courbes tension-courant obtenues aux grandes fréquences de renouvellement conduisent à des résultats qui s'interprètent facilement pour les valeurs de θ supérieures à 0,4 sec, en tenant compte de la variation de la résistance de la cellule en fonction de la fréquence de renouvellement.

Pour les temps de renouvellement inférieurs à 0,4 sec, c'est-à-dire pour des renouvellements très rapides, l'électrode semble devenir irréversible et les valeurs expérimentales s'écartent d'autant plus des valeurs calculées que θ est plus faible.

3. — Étude de la réversibilité de l'électrode.

La relation (49) obtenue précédemment montre que l'équation de la vague de décharge peut se

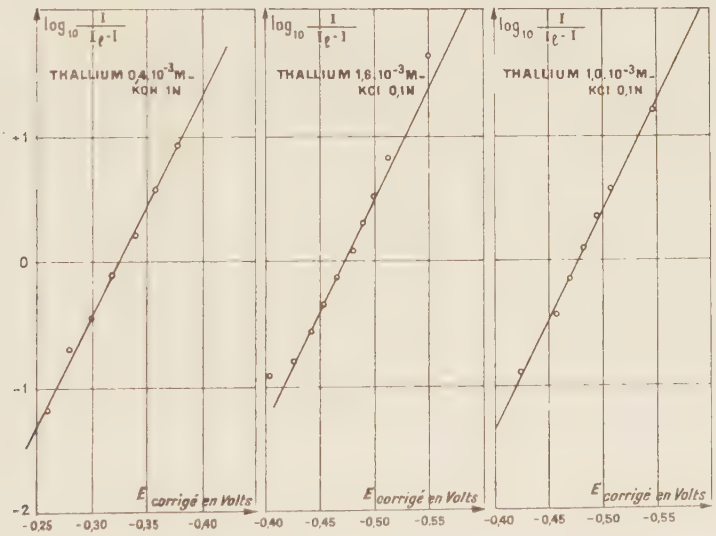


Fig. 18. — $E = f\left(\log_{10} \frac{I}{I_L - I}\right)$.

Tl^{+} $0{,}4.10^{-3}$ M — KOH 1N

Cellule A : θ = 0,6 s, Z = 21 mm, R_c = 950 Ω, R_g = 150 Ω, R = 1 100 Ω.

$\frac{\Delta E}{\Delta \log} = -0{,}059$

$E_{1/2} = -0{,}324$ V.

Tl^{+} $1{,}6.10^{-3}$ M — KCl 0,1 N

Cellule A : θ = 0,6 s, Z = 21 mm, R_c = 16 050 Ω, R_g = 150 Ω, R = 16 200 Ω,

$\frac{\Delta E}{\Delta \log} = -0{,}057_8$

$E_{1/2} = -0{,}471$ V.

Tl^{+} $1{,}0.10^{-3}$ M — KCl 0,1 N

Cellule C : θ = 0,6 s, Z = 26 mm, R_c = 18 350 Ω, R_g = 150 Ω, R = 18 500 Ω.

$\frac{\Delta E}{\Delta \log} = -0{,}059$

$E_{1/2} = -0{,}477$ V.

mettre sous la forme :

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{I}{I_L - I}.$$

Cette relation montre que la courbe :

$$E = f\left(\text{Log} \frac{I}{I_L - I}\right)$$

doit être une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale au potentiel de demi-vague $E_{1/2}$, et dont la pente est $-RT/nF$.

En polarographie classique, l'équation de la vague de décharge peut être écrite sous une forme analogue, et cette transformation logarithmique est utilisée dans un triple but :

a) Déterminer, avec précision, le potentiel de demi-vague : selon certains auteurs, la courbe tracée en logarithmes donneraient plus de précision pour l'obtention du $E_{1/2}$ que la courbe tension-courant.

b) Déterminer le nombre d'électrons *n* mis en jeu par la réaction à l'électrode : la hauteur de palier faisant intervenir le coefficient de diffusion de la substance déchargée, celle-ci ne peut permettre de déterminer directement la valeur de *n*.

c) Étudier la réversibilité de la décharge :

Si la courbe tracée en logarithmes est une droite dont la pente est égale à RT/nF, la réaction est dite réversible, c'est-à-dire que le potentiel de l'électrode obéit à la loi de Nernst.

Si au contraire les points obtenus ne se placent pas sur une droite, ou si la pente de la droite obtenue est différente de RT/nF, la réaction est dite irréversible.

J'ai donc étudié systématiquement l'influence des différents facteurs sur la réversibilité de l'électrode réalisée, en utilisant l'équation de la vague de décharge sous cette forme logarithmique, et j'ai comparé les valeurs des potentiels de demi-vague ainsi obtenues à celles déduites de la courbe tension-courant.

I. — Influence de la concentration de l'ion réductible.

a) *Ion thallium.*

Trois séries de courbes ont été faites avec l'ion thallium, à diverses concentrations, et avec un même temps de renouvellement : $\theta = 0{,}6$ sec.

— En milieu KOH, 1 N, avec la cellule A.
— En milieu KCl 0,1 N, avec les cellules A et C.

TABLEAU XVII

Tl^+ — KOH.1 N. Cellule A				Tl^+ — KCl 0,1 N. Cellule A				Tl^+ — KCl 0,1 N. Cellule C			
C 10^{-3} M	$-E_{1/2}$ courbe E — I	$-E_{1/2}$ courbe log	$-\frac{\Delta E}{\Delta \log}$	C 10^{-3} M	$-E_{1/2}$ courbe E — I	$-E_{1/2}$ courbe log	$-\frac{\Delta E}{\Delta \log}$	C 10^{-3} M	$-E_{1/2}$ courbe E — I	$-E_{1/2}$ courbe log	$-\frac{\Delta E}{\Delta \log}$
0,40	$0{,}325_7$	0,324	0,059	0,40	$0{,}470_8$	$0{,}470_5$	0,056	0,50	$0{,}476_0$	0,478	0,058
$0{,}66_6$	$0{,}326_7$	0,327	0,057	0,60	$0{,}471_4$	0,469	0,058	0,50	$0{,}474_5$	0,477	0,059
0,80	$0{,}325_6$	0,325	0,061	0,80	$0{,}469_4$	0,466	$0{,}058_3$	1,00	$0{,}477_5$	0,477	0,059
1,00	$0{,}327_1$	0,326	0,060	1,00	$0{,}469_5$	0,468	0,062	1,00	$0{,}474_5$	0,474	0,058
$1{,}33_3$	$0{,}326_6$	0,323	0,060	1,25	$0{,}470_7$	0,467	$0{,}059_3$	2,00	$0{,}474_6$	$0{,}473_5$	$0{,}060_5$
2,00	$0{,}326_5$	0,324	$0{,}060_5$	1,60	$0{,}470_9$	0,471	$0{,}057_8$				
				2,00	$0{,}469_5$	0,469	0,061				
Valeurs moy.	$0{,}326_2$ $\pm 0{,}001$	0,325 $\pm$ 0,002	$0{,}059_6$ $\pm$ 0,002		$0{,}470_0$ $\pm$ 0,002	$0{,}468_6$ $\pm$ 0,003	$0{,}058_9$ $\pm$ 0,003		0,475 $\pm$ 0,002	0,475 $\pm$ 0,003	0,059 $\pm$ 0,002

J'ai reproduit, à titre d'exemple sur la figure 18, pour chacune de ces séries, l'une des courbes :

$$E = f\left(\log_{10}\frac{I}{I_L - I}\right).$$

On constate que :

— les points obtenus se situent bien sur une droite,
— la pente de cette droite est indépendante de la concentration de l'ion réductible, et des conditions expérimentales,
— la valeur de cette pente est en bon accord avec la valeur théorique.

En effet, pour un ion monovalent, on doit avoir une pente égale à — 0,059 à $t = 20$ °C.

Les valeurs obtenues à partir des courbes expérimentales sont comprises entre :

— 0,057 et — 0,061 pour Tl^+ — KOH 1 N — Cellule A,
— 0,056 et — 0,062 pour Tl^+ — KCl 0,1 N — Cellule A,
— 0,058 et — $0,060_5$ pour Tl^+ — KCl 0,1 N — Cellule C.

Les valeurs des potentiels de demi-vague obtenues par la courbe en logarithmes coïncident, à quelques millivolts près, avec celles calculées à partir de la courbe tension-courant, ainsi que le montrent les valeurs reproduites dans le tableau XVII.

b) *Ion cadmium.*

Deux séries de courbes ont été faites avec l'ion Cadmium à différentes concentrations, en milieu KCl 0,1 N, avec un même temps de renouvellement $\theta = 0,6$ sec : l'une avec la cellule A, l'autre avec la cellule C.

L'étude des courbes en logarithmes, déduites des courbes tension-courant, montre que :

— Les valeurs des potentiels de demi-vague, obtenues d'après les courbes en logarithmes, sont en très bonne coïncidence avec les valeurs calculées d'après les courbes tension-courant, ainsi que le montrent les valeurs reproduites dans le tableau XVIII.
— Les points obtenus se placent sensiblement sur une droite.
— La pente de cette droite est indépendante de la concentration de l'ion réductible, et de la cellule utilisée.
— La valeur de cette pente est cependant supérieure à la valeur théorique.

Pour un ion divalent, en effet, on devrait avoir une pente égale à — 0,030 à $t = 20$ °C. Or la valeur expérimentale moyenne est — 0,040 : l'écart est bien supérieur aux erreurs expérimentales, ainsi que le montrent les valeurs reproduites dans le tableau XVIII. Ceci indique donc que la décharge du cadmium, dans les conditions expérimentales utilisées, est moins réversible qu'avec une électrode à goutte.

II. — Influence du temps de renouvellement.

a) *Faibles fréquences de renouvellement :*

L'étude des courbes tension-courant, obtenues aux faibles fréquences de renouvellement

$$0,31 < w < 1,82\ \text{sec}^{-1}$$

a été réalisée avec une solution

$$TlCl\ 2.10^{-3}\ M — KCl\ 0,1\ N$$

et la cellule C.

TABLEAU XVIII

Cadmium — KCl 0,1 N. Cellule A				Cadmium — KCl 0,1 N. Cellule C			
C 10^{-3} M	$-E_{1/2}$ courbe I — E	$-E_{1/2}$ courbe log	$-\frac{\Delta E}{\Delta \log}$	C 10^{-3} M	$-E_{1/2}$ courbe I — E	$-E_{1/2}$ courbe log	$-\frac{\Delta E}{\Delta \log}$
0,20	$0,649_6$	0,646	0,040	0,20	$0,646_4$ $0,647_1$	0,646 0,648	0,041 0,043
0,40	$0,649_3$	0,650	0,038	0,32	$0,650_4$	0,650	0,040
$0,66_6$	$0,649_2$	0,654	0,040	0,80	$0,648_6$ $0,649_5$	0,652 0,650	0,043 0,042
1,00	$0,650_4$	0,652	0,040	1,00	$0,651_5$ $0,650_9$	0,650 0,653	0,040 $0,041_5$
$1,33_3$	$0,651_3$	0,654	0,040	$1,33_3$	$0,651_5$ $0,650_0$	0,650 0,651	0,040 $0,040_5$
1,60	$0,649_3$	0,646	$0,038_5$	1,60	$0,648_1$	0,649	$0,040_5$
Valeurs moyennes	$0,650 \pm 0,002$	$0,650_3 \pm 0,004$	$0,039_4 \pm 0,001$	Valeurs moyennes	$0,649_5 \pm 0,003$	$0,649_9 \pm 0,004$	$0,041 \pm 0,002$

TABLEAU XIX

TlCl 2.10^{-3} M — KCl 0,1 N. *Cellule C.*

θ sec	3,20	3,00	2,80	2,50	2,00	1,50	1,00	0,90	0,80	0,70	0,60	0,55	Valeurs moy.
w sec^{-1}	$0,312_5$	0,333	0,357	0,400	0,500	0,667	1,000	$1,11_1$	1,250	1,429	1,667	1,818	
$-E_{1/2}$ courbe I—E	$0,481_0$	$0,482_7$	$0,482_8$	$0,480_5$	$0,481_9$	$0,482_8$	$0,480_2$	$0,480_2$	$0,482_9$	$0,482_6$	$0,480_9$	$0,482_6$	$0,481_5 \pm 0,002$
$-E_{1/2}$ courbe log	0,479	0,481	0,482	0,481	0,482	0,481	0,479	0,480	0,481	0,483	0,483	0,482	$0,481_2 \pm 0,002$
$-\frac{\Delta E}{\Delta \log}$	0,062	0,061	0,060	0,059	0,059	0,060	0,059	0,060	0,059	0,058	0,061	0,060	$0,059_8 \pm 0,002$

L'étude des courbes en logarithmes, déduites des courbes tension-courant, montre que les points expérimentaux se placent sur des droites dont la pente est indépendante de la fréquence de renouvellement, la valeur de cette pente étant en bon accord avec la valeur théorique, qui est de 0,059 pour un ion monovalent, à $t = 20$ °C.

Les potentiels de demi-vague donnés par les courbes en logarithmes sont un bonne coïncidence avec les valeurs calculées d'après les courbes tension-courant.

Les valeurs expérimentales sont reproduites dans le tableau XIX.

b) *Grandes fréquences de renouvellement.*

L'étude des courbes tension-courant obtenues aux grandes fréquences de renouvellement

$$0,94 < w < 3,57 \text{ sec}^{-1}$$

a été réalisée avec une solution

$$CdCl_2\ 0,8.10^{-3}\ M — KCl\ 0,1\ N$$

et la cellule B.

J'ai montré dans le chapitre précédent que, pour tenir compte de la variation de la résistance de la cellule avec la fréquence de renouvellement, la résistance :

$$R = R_c + R_g$$

devait être augmentée d'un terme additionnel $R_3\tau/\theta$, la résistance totale étant alors :

$$R' = R_c + R_g + R_3\tau/\theta.$$

J'ai donc comparé les deux séries de courbes en logarithmes obtenues :

— l'une avec la résistance R :

$$E - e + Ri = f\left(\log_{10}\frac{I}{I_L - I}\right)$$

courbe caractérisée par le potentiel de demi-palier $E_{1/2}$, la valeur de la pente : $\Delta E/\Delta \log$.

— l'autre avec la résistance R' :

$$E' - e + R'i = f\left(\log_{10}\frac{I}{I_L - I}\right)$$

courbe caractérisée par le potentiel de demi-palier $E'_{1/2}$, la valeur de la pente : $\Delta E'/\Delta \log$.

Les résultats obtenus ainsi sont reproduits dans le tableau XX, où j'ai également indiqué les valeurs des potentiels de demi-palier calculées à partir des courbes tension-courant correspondantes.

On constate d'après les valeurs reproduites que :

— les potentiels de demi-palier $E_{1/2}$ déduits des courbes en logarithmes, en négligeant la variation de la résistance de la cellule avec la fréquence de renouvellement, coïncident à quelques millivolts près avec les valeurs calculées à partir des courbes tension-courant E — I, et mettent donc en évidence la même variation de 20 millivolts précédemment observée, quand θ varie de 0,28 à 1,06 sec.

— les valeurs obtenues en tenant compte de la résistance additionnelle $R_3\tau/\theta$ permettent de considérer le potentiel de demi-palier $E'_{1/2}$ constant pour les valeurs de θ supérieures à 0,4 sec;

La valeur moyenne déduite des courbes en logarithmes :

$$E'_{1/2} \text{ moyen} = — 0,648_2 \text{ (courbe log)}$$

est en bon accord avec celle obtenue à partir des courbes tension-courant E' — I :

$$E'_{1/2} \text{ moyen} = — 0,647_9 \text{ (courbe E' — I).}$$

— l'influence de la résistance additionnelle $R_3\tau/\theta$ est également importante sur les valeurs des pentes des courbes en logarithmes : alors que la pente $-\Delta E/\Delta \log$ décroît constamment quand θ augmente, les valeurs de $-\Delta E'/\Delta \log$ sont sensiblement constantes pour $\theta > 0,4$ sec.

La valeur moyenne $0,039_5$ est supérieure à la valeur théorique qui est de 0,030 pour un ion divalent, mais correspond aux valeurs obtenues avec

TABLEAU XX

$CdCl_2$. 0,8 . 10^{-3} M—KCl 0,1N Cellule B		Résistance $R = R_c + R_g$			Résistance $R' = R_c + R_g + R_g\tau/\theta$		
θ sec.	w sec^{-1}	$-E_{1/2}$ courbe E — I	$-E_{1/2}$ courbe log	$-\frac{\Delta E}{\Delta \log}$	$-E'_{1/2}$ courbe E' — I	$-E'_{1/2}$ courbe log	$-\frac{\Delta E'}{\Delta \log}$
0,280	$3,571_4$	$0,667_9$	0,668	0,060	$0,659_1$	0,659	0,056
0,326	$3,067_5$	$0,663_1$	0,664	0,056	$0,655_8$	0,657	0,051
0,356	$2,809_0$	$0,659_4$	0,659	0,051	$0,652_9$	0,653	0,047
0,460	$2,173_9$	$0,655_2$	0,656	0,045	$0,650_2$	0,651	0,043
0,570	$1,754_4$	$0,652_3$	0,652	0,040	$0,648_8$	0,649	0,039
0,680	$1,470_6$	$0,651_0$	0,651	0,041	$0,648_2$	0,648	0,039
0,800	$1,250_0$	$0,650_4$	0,650	0,040	$0,648_4$	0,648	0,039
0,920	$1,086_9$	$0,647_5$	0,647	0,040	$0,646_0$	0,646	0,039
1,060	$0,943_4$	$0,647_1$	0,648	0,039	$0,645_9$	0,647	0,038
Valeurs moyennes					$0,647_9 \pm 0,003$	$0,648_2 \pm 0,003$	$0,039_5 \pm 0,004$

l'ion cadmium dans les deux séries d'expériences précédemment étudiées.

Les conclusions que l'on peut tirer de l'étude des courbes :

$$E = f\left(\log \frac{I}{I_L - I}\right)$$

en fonction de w, sont donc identiques à celles obtenues par l'étude directe de l'influence de la fréquence de renouvellement sur les courbes tension-courant.

Les courbes tension-courant, comme les courbes en logarithmes, obtenues aux grandes fréquences de renouvellement s'interprètent facilement pour les temps de renouvellement supérieurs à 0,4 sec, à condition de tenir compte de la variation de la résistance de la cellule avec la fréquence de renouvellement.

Pour les temps de renouvellement inférieurs à 0,4 sec, l'électrode semble devenir irréversible et les valeurs expérimentales s'écartent de plus en plus des valeurs moyennes.

La valeur de 0,4 sec. apparaît donc comme la limite inférieure du temps de renouvellement que l'on peut utiliser pour obtenir des courbes tension-courant d'une interprétation aisée. D'autre part, la valeur du temps de renouvellement a une limite supérieure de 1 sec. à partir de laquelle apparait un phénomène de diffusion qui se surimpose à la convection pure.

Pour utiliser l'électrode étudiée comme électrode de convection, il convient donc de travailler avec des temps de renouvellement compris entre les deux limites définies ci-dessus.

VII. — CONCLUSION

En conclusion de cette étude, on peut dire que l'électrode réalisée présente un certain nombre d'avantages, certains étant propres à cette électrode, d'autres étant les mêmes que ceux de l'électrode à goutte utilisée généralement en polarographie.

Toutefois, la forme de la cellule entraîne certains inconvénients qui seront énumérés brièvement.

I. — Avantages communs à l'électrode à goutte et à l'électrode étudiée.

Le potentiel de demi-palier étant caractéristique de l'ion déchargé et la hauteur de palier étant une fonction linéaire de la concentration de l'ion réductible, cette électrode peut être utilisée aussi bien en analyse qualitative qu'en analyse quantitative.

Sa surface étant périodiquement renouvelée par l'apport de mercure frais, celui-ci assure l'élimination des substances déposées : les mesures sont donc facilement reproductibles, et indépendantes du temps d'électrolyse, l'électrode présentant une polarisation moyenne constante dans le temps.

II. — Inconvénients dus à la cellule.

Étant donnée sa forme, la cellule présente une résistance non négligeable. Cet inconvénient peut être minimisé dans beaucoup de cas en augmentant la concentration de la solution de base, afin de la rendre plus conductrice. Sinon, il faut tenir compte de la chute ohmique pour la détermination des potentiels.

Sa manipulation demande plus de soins que l'électrode à goutte : en effet, électrode, mercure et solutions doivent être très propres, sinon les gouttes de mercure qui s'échappent du capillaire de renouvellement s'agglomèrent mal avec la colonne de mercure : celle-ci s'interrompt et le circuit étant prati-

quement ouvert, l'intensité devient presque nulle. Les courbes tension-courant sont donc plus longues et plus minutieuses à tracer qu'avec une électrode à goutte.

D'autre part, l'utilisation de cette électrode est limitée dans l'échelle des potentiels. En effet, lorsque la tension appliquée est voisine de deux volts, la solution a tendance à pénétrer à l'intérieur du tube semi-capillaire, et à interrompre la colonne de mercure.

Ce phénomène a été observé avec les ions Ni^{++} et Zn^{++} en prolongeant le courant limite jusqu'à une tension voisine de 2 volts.

Un phénomène analogue a été observé par Kolthoff ([35]) en étudiant une électrode non renouvelée, mais constituée par une petite quantité de mercure contenue dans une coupelle semi-capillaire.

Il doit être possible cependant d'empêcher la pénétration de la solution dans le semi-capillaire, en recouvrant les parois de celui-ci avec un vernis siliconé.

III. — Avantages propres à l'électrode.

L'électrode étudiée se comporte comme une électrode de convection, c'est-à-dire que la hauteur de palier est indépendante du coefficient de diffusion de l'ion réductible, pour des fréquences de renouvellement supérieures à 1 $(\text{seconde})^{-1}$.

Cette caractéristique est particulièrement importante, car elle permet :

— d'étudier la décharge de substances ayant un faible coefficient de diffusion, qui donneraient donc des vagues peu importantes avec une électrode à goutte;

— de connaître directement, d'après la courbe tension-courant, le nombre d'électrons mis en jeu par la réaction à l'électrode.

De plus, la hauteur de la vague étant une fonction linéaire de la fréquence de renouvellement, on peut, sans aucune modification du montage électrique, faire varier la sensibilité de cette électrode en modifiant la fréquence de renouvellement à l'intérieur des limites qui ont été précisées au cours de cette étude, et qui correspondent à un temps de renouvellement compris entre 0,4 et 1 sec.

La surface de l'électrode peut être facilement calculée puisque celle-ci est constante au cours du temps, par opposition à l'électrode à goutte dont la surface varie avec une période égale au temps de vie de la goutte.

Les courbes tension-courant obtenues avec ce dispositif ne présentent pas de maxima. En polarographie classique au contraire, on est obligé d'introduire dans la solution des additifs, tels que du rouge de méthyle, jouant le rôle de suppresseurs de maxima. Beaucoup d'ions en effet présentent un maximum suffisamment prononcé pour déformer complètement la courbe tension-courant, et rendre impossible la détermination de la hauteur de la vague.

L'absence de maxima sur les courbes tension-courant obtenues avec cette électrode peut être rapprochée des théories proposées pour expliquer l'apparition des maxima observés avec l'électrode à goutte.

Selon Antweiler, les maxima seraient dus à des courants liquides s'établissant entre la base et le haut de la goutte. L'électrode étudiée étant pratiquement plane, il ne peut y avoir de courants liquides comme dans le cas d'une goutte : l'absence de ces courants peut donc entraîner l'absence de maxima.

Pour Heyrovsky, l'apparition de maxima est due à une adsorption à la surface de la goutte. Dans le cas de l'électrode étudiée, les phénomènes d'adsorption doivent être peu importants : en effet, cette électrode rappelle par sa forme l'électromètre capillaire de Lippmann, électrode qui s'est révélée être très peu sensible aux impuretés contenues dans la solution, et présenter une adsorption très faible.

Ces différentes caractéristiques permettent de penser que cette électrode pourrait être d'un emploi intéressant pour aborder certains problèmes posés par la décharge des ions, et plus spécialement l'étude de la capacité de la double couche, ou bien celle des corps capables de modifier cette capacité.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Heyrovsky. — *Chem. Listy*, 1941, **16**, 256.

(2) D. Ilkovic. — *Collect Czechoslov. Chem. Communs.*, 1934, **6**, 498; D. Ilkovic. — *J. Chim. Phys.*, 1938, **35**, 129.

(3) J. J. Lingane et B. A. Loveridge. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1425.

(4) L. Meites et T. Meites. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3689.

(5) J. J. Lingane et I. M. Kolthoff. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 825; I. M. Kolthoff. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 852; I. M. Kolthoff et E. F. Orlemann. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2085.

(6) J. Heyrovsky et D. Ilkovic. — *Collect. Czechoslov Chem. Communs*, 1935, **7**, 198.

(7) I. M. Kolthoff et J. J. Lingane. — *Chem. Revs.*, 1939, **24**, 1-94.

(8) J. Heyrovsky et E. Vascautzanu. — *Collect Czechoslov. Chem. Communs*, 1931, **3**, 418.

(9) F. Buckley et J. K. Taylor. — *J. Research. Natl. Bur Standards*, 1945, **34**, 97.

(10) S. Glasstone. — *Trans. Ann. Electrochem. Soc.*, 1931, **59**, 277; S. Glasstone et G. D. Reynolds. — *Trans. Faraday. Soc.*, 1933, **29**, 399.

(11) H. A. Laitinen et I. M. Kolthoff. — *J. Phys. Chem.*, 1941, **45**, 1061.

(12) E. D. Harris et A. J. Lindsey. — *Nature*, 1945, **162**, 413.
(13) A. J. Lindsey. — *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 439.
(14) W. Dirschell et K. Otto. — *Leybold Polarograph. Ber.*, 1953, **1**, (3), 49.
(15) H. A. Laitinen et I. M. Kolthoff. — *J. Phys. Chem.*, 1941, **45**, 1079.
(16) I. M. Kolthoff et H. A. Laitinen. — *Science*, 1940, **92**, 150.
(17) W. Nernst et E. S. Merriam. — *Z. Physik. Chem.*, 1905, **52**, 235.
(18) R. G. Van Name et G. Edgar. — *Am. J. Sci.*, 1910, **29**, 237; *Z. Physik. Chem.*, 1910, **73**, 93.
(19) K. Jablczynski. — *Z. Physik. Chem.*, 1908, **64**, 748.
(20) R. Rosenthal et A. E. Lorch, et L. P. Hammett. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1795.
(21) T. Kambara, T. Tsukamoto et I. Tachi. — *J. Electrochem. Soc. Japan*, 1951, **19**, 199; T. Tsukamoto, T. Kambara et I. Tachi. — *Ibid.*, 1951, **19**, 297.
(22) Glenn et L. Booman. — *Dissertation Abstr.* 1955, **15**, 195, *Univ. Micro-film.*, n° 10, 759.
(23) C. W. Tobias, M. Eisenberg et C. R. Wilke. — *J. Electrochem. Soc.*, 1952, **99**, 360; B. Levich. — *Dis. Faraday Soc.*, 1947, **1**, 37; *Acta Physicochim. URSS*, 1944, **19**, 117.
(24) W. D. Cooke. — *Anal. Chem.*, 1953, **25**, 215.
(25) T. S. Lee. — *Anal. Chem.*, 1952, **24**, 423; *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 5001.
(26) P. Arthur, J. C. Komyathy, R. F. Maness et H. W. Vaughan. — *Anal. Chem.*, 1955, **27**, 895.
(27) J. Heyrovsky et J. Forejt. — *Z. Physik. Chem.*, 1943, **193**, 77.
(28) A. Rius, J. Llopis et S. Polo. — *Anales Real Soc. Epsan fis y qium.*, 1949, **45** (B), 1039.
(29) J. R. Weaver et R. W. Pary. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 6258.
(30) P. Leveque. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 269.
(31) V. S. Griffiths et W. J. Parker. — *Research Correspondance. Suppl. to. Research* (London), 1954, **7**, n° 8S, 46.
(32) Y. Yashiro. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1954, **27**, 564.
(33) I. M. Kolthoff et J. Jordan. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 4869.
(34) I. M. Kolthoff et J. Jordan. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 3843.
(35) I. M. Kolthoff, J. Jordan et S. Prager. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 5221.
(36) Cueilleron. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 628.
(37) I. M. Kolthoff et J. J. Lingane. — « *Polarography* » *Interscience Publisher*, (N. Y.), 1946, p. 45.
(38) I. M. Kolthoff et J. J. Lingane. — « *Polarography,* » *Interscience Publisher* (N. Y.), 1946, p. 21.
(39) J. Maas. — *Collect. Czechoslov. Chem. Communs*, 1938, **10**, 42.
(40) J. J. Lingane et B. A. Loveridge. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1425.
(41) F. Buckley et J. K. Taylor. — *J. Research. Natl. Bur. Standards*, 1945, **34**, 97.
(42) I. M. Kolthoff et J. J. Lingane. — « *Polarography,* » *Interscience Publisher* (2e éd.), (N. Y.), 1952, p. 69.
(43) L. Abonnenc. — *Annales Physique*, **1925**, **3**, (10), 161.
(44) Ollivier. — *Recherches sur la Capillarité, Annales de Chimie et Physique*, 1907.

DEUXIÈME THESE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« Résonance magnétique nucléaire. Utilisation pour l'étude des structures et interactions moléculaires. »

Vu et approuvé :
Paris, le 6 janvier 1960,
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PÉRÈS.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean SARRAILH.

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1960).